

GALVANOTECHNIK

Von

W. PFANHAUSER

GALVANOTECHNIK

Von

W. PFANHAUSER

Honorarprofessor der Technischen Hochschule Braunschweig

Unter Mitarbeit von

**R. BILFINGER, G. ELSSNER,
A. GABLER-GUMBERT, A. HERRMANN, F. KOX, E. KRAUSE,
R. RADENHAUSEN, R. SPRINGER, M. VÖLCKER,
K. M. WAGNER, R. WEIGEL**

8. völlig neubearbeitete Auflage

Band I

Mit 519 Abbildungen



LEIPZIG 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES.

Copyright 1941
by Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig
Printed in Germany / Druck von Paul Dünnhaupt, Köthen (Anhalt)

Vorwort.

„Nimm Dir Arbeit vor, als wenn
Du noch hundert Jahre zu leben
hättest, und arbeite so, als müßtest
Du schon morgen sterben.“

Auf dem großen Gebiete der Galvanotechnik wurde seit Erscheinen der letzten Auflage meines Handbuches in den vergangenen etwa 10 Jahren im In- und Auslande am Ausbau und an der Vervollkommnung vieler galvanotechnischer Verfahren und maschineller Einrichtungen, sei es für den Korrosionsschutz der Metalle durch galvanische Metallüberzüge, sei es für die Zwecke der dekorativen Oberflächenveredlung, äußerst intensiv gearbeitet. Vielfach wurden auch für neue Werkstoffe neue galvanotechnische Verfahren entwickelt, so daß sich gelegentlich der notwendig gewordenen Neuauflage meines Handbuches eine vollkommene Neubearbeitung erforderlich machte.

Da die Galvanotechnik in Industrie und Gewerbe bereits ausgedehnte Anwendung findet, konnte ich bei der Abfassung des Lehrbuches ein umfangreiches Wissen und Können auf diesem Gebiete in den beteiligten Kreisen voraussetzen.

Die vorliegende Auflage wurde vollständig neu bearbeitet; es wurden gegen die früheren Auflagen verschiedene ganz neue Kapitel aufgenommen, wodurch sich naturgemäß der Umfang des Werkes nicht unwesentlich erhöhte. Auch durch die Berücksichtigung zahlreicher In- und Auslandspatente, die den Lesern weitgehenden Einblick in die Patentliteratur auf dem Gebiete der Galvanotechnik verschaffen, wurde das Werk vergrößert, doch glaube ich, daß dies vielen Lesern eine wertvolle Vervollständigung der Neuauflage sein wird, weil sie dadurch in die Lage versetzt werden, unbeabsichtigte Patentverletzungen zu vermeiden.

Da das Werk in Form eines Bandes zu unhandlich geworden wäre, wurde es in zwei Bände unterteilt. Aber nicht nur der Umfang des Textes, sondern auch die Zahl der Abbildungen wurde gegenüber der letzten Auflage bedeutend erhöht. Völlig neu bearbeitet wurden auch die Tabellen und das Sachregister. Neu angefügt wurden ein Namenregister und ein Verzeichnis aller im Text erwähnten Patente am Schluß des zweiten Bandes.

Sämtliche angeführten Hinweise auf Patente und auf das Fachschrifttum wurden im Original durch meinen Mitarbeiter K. M. WAGNER nachgeprüft.

Bei der Fülle des vorliegenden Materials und des Schrifttums sah ich mich veranlaßt, aus dem Kreise meiner engeren Mitarbeiter eine Reihe von Herren zur Bearbeitung der vorliegenden Neuauflage heranzuziehen. Infolge meiner starken beruflichen Inanspruchnahme war eine Beschleunigung der Fertigstellung der Neuauflage nur durch weitgehende Aufteilung des Stoffes möglich. Da alle meine Mitarbeiter an diesem Werk den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. angehören, konnte leicht ein intensiver Gedankenaustausch und die Behandlung des umfangreichen

Stoffes nach einheitlichen Gesichtspunkten herbeigeführt werden. Es ist mir ein Bedürfnis, meinen Mitarbeitern, die bei ihrer anstrengenden Berufsarbeit während vieler Monate mit größtem Eifer und Gewissenhaftigkeit ihre Freizeit zu dieser Arbeit verwendet haben, meinen aufrichtigen Dank abzustatten. Auch dem Verlag danke ich für die vielfachen Anregungen und die Beratung hinsichtlich der textlichen Zusammenstellung und insbesondere bezüglich der Ausstattung des Werkes.

So hoffe ich, daß die vorliegende Auflage den interessierten Kreisen eine erschöpfende und umfassende Darstellung des heutigen Standes der Galvanotechnik gibt. Mein Bestreben war es, den umfangreichen Stoff in einer möglichst leichtfaßlichen Form darzustellen.

Möge diese Neuauflage den beteiligten Kreisen ein wertvolles Hilfsmittel sein und vielen Lesern erneut Anlaß geben, an dem Weiterausbau der deutschen Galvanotechnik mitzuhelfen.

Leipzig, im April 1941.

W. Pfanhauser.

Inhaltsverzeichnis.

Band I.

	Seite
Teil I. Theoretische Grundlagen	1
1. Die Elektrolyse	3
I. Chemische Grundlagen	3
II. Der elektrische Strom	9
III. Begriffe und Maßeinheiten	10
IV. Die Elektrolyse	20
V. Abscheidung von Legierungen	34
VI. Stromlinienstreuung	36
2. Der Niederschlag	46
I. Die Natur der Metallabscheidung	46
II. Beeinflussung der Struktur der Metallabscheidung	55
Teil II. Die Erzeugung dünner Überzüge	85
A. Einrichtung galvanotechnischer Anlagen	87
1. Der Raum	87
2. Stromquellen	91
I. Allgemeines	91
II. Elemente und Akkumulatoren	91
III. Dynamomaschinen	94
IV. Einanker- und Kaskadenumformer	118
V. Gleichrichter	121
3. Meß- und Regelgeräte	143
I. Meßinstrumente	143
II. Regelgeräte	147
4. Leitungen und Schaltungen	151
5. Badgefäße und deren Ausstattung	157
I. Ruhende Bäder	157
II. Vorrichtungen zum Galvanisieren von Massenartikeln	184
III. Halbautomatisch arbeitende Anlagen	193
IV. Vollautomatisch arbeitende Anlagen	204
6. Das galvanische Bad	222
I. Allgemeine Richtlinien für galvanische Bäder	222
II. Aufbau des galvanischen Bades	232
III. Der pH-Wert galvanischer Bäder und seine Bedeutung	239
IV. Einfluß der Arbeitsbedingungen	256
V. Die Anoden in galvanischen Bädern	261

	Seite
B. Vor- und Nachbehandlung der Ware	270
1. Beizen und Brennen	270
I. Beizen von Eisen und Stahl	270
II. Beizen und Brennen von Kupfer und Kupferlegierungen	273
III. Beizen von Zink und Zinklegierungen	278
IV. Beizen von Leichtmetallen	279
V. Sicherheitsmaßnahmen und Ausstattung der Anlagen	282
VI. Elektrolytisches Beizen	290
VII. Elektrolytisches Ätzen	298
2. Das Schleifen und Polieren in der Galvanotechnik	299
I. Einführung	299
II. Vorbereitende Arbeitsgänge	305
III. Zubehör	308
IV. Die Druckpolierung	315
V. Schleif- und Poliermaschinen	318
VI. Schleif- und Poliermotoren	326
VII. Schleif- und Poliermaschinen bzw. -motoren für Sonderzwecke	329
VIII. Schleif- und Polierautomaten	338
IX. Die Staubabsaugung bei Schleif- und Polieranlagen	354
X. Allgemeines über Leistung und Kraftbedarf beim Schleifen und Polieren	358
3. Das Scheuern und Polieren in Trommeln und Glocken	361
I. Einleitung	361
II. Das Scheuern	362
III. Das Kugelpolieren	365
IV. Poliermaterialien	370
V. Praktisches Kugelpolieren	376
4. Mattieren der Metallwaren	378
5. Entfetten der Metallwaren	384
I. Allgemeines	384
II. Organische Fettlösungsmittel	386
III. Entfettungslaugen	390
IV. Entfettungsbrei	393
V. Elektrolytische Entfettung	395
6. Spülen, Neutralisieren, Dekapieren und Trocknen	399
7. Kratzen der Gegenstände	407
8. Verwendung der Aussparlacke	410
C. Metallische Schichten	413
1. Nickel	413
I. Geschichtliches	413
II. Eigenschaften des Nickels	415
III. Elektrochemie des Nickels	419
IV. Galvanische Nickelbäder	424
A. Grundsätzliche Betrachtungen	424
B. Einfache Nickelbäder	429
C. Schnellnickelbäder	432
D. Nickelbäder für Massen-Galvanisierung	435
E. Glanznickelbäder	436
F. Zinkvernickelungsbäder	453
G. Nickelbäder mit niedriger p_H -Zahl	457
H. Nickelbäder anderer Art	464
I. Streufähigkeit, Leitfähigkeit, p_H -Zahl und Stromausbeute in Nickelbädern	465

	Seite
V. Die praktische Vernicklung im allgemeinen	474
A. Die Pflege der Nickelbäder und die zweckmäßigsten Arbeitsbedingungen	474
B. Nickelanoden	474
C. Badfehler und Vernicklungsfehler	487
D. Die Nickelporen und ihre Bekämpfung	506
E. Schutzwert und Schichtstärke von Nickelniederschlägen	515
VI. Die praktische Vernicklung im besonderen	518
VII. Schwarzvernicklung	554
VIII. Nickellegierungen	556
2. Kobalt	563
3. Chrom	567
I. Allgemeines	567
II. Elektrolytische Abscheidung des Chroms	571
III. Die Verchromung im allgemeinen	591
IV. Glanzverchromung	605
V. Hartverchromung	617
VI. Schwarzverchromung	628
VII. Anhang	629
4. Kupfer	635
I. Geschichtliches und Allgemeines	635
II. Eigenschaften des Kupfers	636
III. Elektrochemie des Kupfers	639
IV. Saure Kupferbäder	645
V. Cyanidische Kupferbäder	650
VI. Sonstige Kupferbäder	660
VII. Die praktische Verkupferung	662
VIII. Anoden in Kupferbädern	674
IX. Verkupferung ohne Strom	677
X. Elektrolytische Abscheidung von Kupferlegierungen (mit Ausnahme von Messing und Tombak)	679
5. Messing und Tombak	683
I. Eigenschaften des Messings	683
II. Elektrochemie des Messings	684
III. Galvanische Messingbäder	689
IV. Die praktische Vermessung	693
V. Tombakniederschläge	702
VI. Weißmessingniederschläge	704
6. Zink	706
I. Eigenschaften des Zinks	706
II. Allgemeines über die Verzinkung	710
III. Die elektrolytische Abscheidung des Zinks	714
IV. Saure Zinkbäder	715
V. Cyanidische Zinkbäder	721
VI. Zinklegierungen	725
VII. Durchführung der Verzinkung	726
7. Cadmium	730
I. Allgemeines	730
II. Cadmiumbäder	731
III. Die Vercadmung	737
IV. Cadmiumlegierungen	741
V. Anwendungsmöglichkeiten	742

	Seite
8. Zinn	742
I. Einleitung	742
II. Eigenschaften des Zinns	743
III. Elektrochemie des Zinns	745
IV. Saure Zinnbäder	757
V. Alkalische Zinnbäder	761
VI. Sonstige Zinnbäder	769
VII. Die praktische Verzinnung	771
VIII. Verzinnung ohne Strom	785
IX. Zinnlegierungen	790
9. Blei	791
I. Allgemeines	791
II. Eigenschaften des Bleis	792
III. Elektrochemie des Bleis	795
IV. Bleibäder	796
V. Die praktische Verbleiung	803
VI. Bleilegierungen	809
10. Silber	810
I. Allgemeines	810
II. Vorbehandlung und Verquicken	811
III. Silberbäder	813
IV. Die Versilberung im cyanidischen Bade	825
V. Anwendungsgebiete der Versilberung	832
VI. Anlaufbeständigkeit der Silberniederschläge	837
VII. Wiedergewinnung des Silbers aus Rückständen	840
11. Gold	842
I. Allgemeines	842
II. Einiges über Anfänge und Entwicklung der „nassen“ Vergoldung	845
III. Goldbäder	847
IV. Die Vergoldung	856
V. Das LPW-Awidor-Verfahren DRP.	864
VI. Anwendungsgebiete der Vergoldung	869
VII. Wiedergewinnung des Goldes aus Rückständen	869
12. Platinmetalle	870
I. Eigenschaften und Verwendung	870
II. Allgemeines über die elektrolytische Abscheidung der Platinmetalle	871
III. Platin	872
IV. Rhodium	875
V. Palladium	877
VI. Iridium	878
VII. Ruthenium	878
VIII. Osmium	879
IX. Legierungen der Platinmetalle untereinander	879
X. Durchführung der Abscheidung	879
13. Eisen	880
I. Allgemeines	880
II. Elektrolytische Abscheidung des Eisens	881
III. Eisenbäder	882
IV. Anwendungsgebiete	886
14. Antimon	887
15. Arsen	889

	Seite
16. Einige für die Galvanotechnik neue Metalle	890
I. Allgemeines	890
II. Aluminium	891
III. Gallium	891
IV. Indium	891
V. Mangan	892
VI. Molybdän	894
VII. Niob	895
VIII. Rhenium	895
IX. Tantal	896
X. Tellur	896
XI. Thallium	897
XII. Thorium	897
XIII. Titan	897
XIV. Vanadium	898
XV. Wismut	898
XVI. Wolfram	899
XVII. Zirkon	901
17. Die Entfernung galvanischer Niederschläge	902
I. Allgemeines	902
II. Entwicklung	903
III. Entchromung	906
IV. Entkupferung	907
V. Entmessingung	908
VI. Entcadmung	908
VII. Entzinnung	908
VIII. Entzinkung	909
IX. Entsilberung und Entgoldung	909
18. Besondere Arbeitsverfahren	910
I. Behandlung von Kleinteilen	910
II. Elektrolytisches Überziehen von Drähten	912
III. Elektrolytisches Überziehen von Bändern	938
IV. Elektrolytisches Überziehen von Blechen	944
V. Elektrolytisches Überziehen von Rohren	370
VI. Isolierung nicht aufzukohlender Flächen bei der Einsatzhärtung	978

Abkürzungen und Zeichenerklärung.

Kurz- zeichen	Begriff		Einheit
<i>A</i>	Atomgewicht		
<i>A</i>	Elektrische Arbeit	Joule, Vc, kWh	Joule, Voltcoulomb, Kilo- wattstunde
<i>2a</i>	Zahl der Ankerstromzweige		
<i>Ae</i>	Elektrochem. Abscheidungs- äquivalent	g/Ah	Gramm je Ampere-stunde
<i>AW</i>	Amperewindungszahl		
<i>B</i>	Induktion	Gauß	
<i>b</i>	Breite	cm	Zentimeter
<i>C</i>	Kapazität	μF bzw. Ah	Mikrofarad bzw. Ampere- stunde
<i>C</i>	Wärmeabgabezahl		
<i>c</i>	spezifische Wärme	kcal/°C, cal/°C	Kalorie je Grad Celsius
<i>D</i>	Schichtstärke	mm, μ bzw. mm/h	Millimeter, Mikron bzw. Mil- limeter je Stunde
<i>d</i>	Durchmesser	cm	Zentimeter
<i>E</i>	Elektromotorische Kraft (EMK)	V	Volt
<i>e</i>	Spannungsverlust	V	Volt
<i>F</i>	Fläche, Oberfläche, Querschnitt	dm ² , cm ²	Quadratdezimeter, Quadrat- zentimeter
<i>f</i>	Frequenz, Periodenzahl	Hz	Hertz
<i>G</i>	Gewicht	g, mg	Gramm, Milligramm ¹⁾
<i>G</i>	Güteverhältnis (Gleichrichter)		
<i>I</i>	Strom, Stromstärke	A	Ampere
<i>i</i>	Stromdichte	A/dm ²	Ampere je Quadratdezi- meter
<i>l</i>	Länge, Elektrodenentfernung	dm, cm	Dezimeter, Zentimeter ¹⁾
<i>M</i>	Molekulargewicht		
<i>N</i>	Elektr. Leistung, Wattaufnahme	W, kW, PS	Watt, Kilowatt, Pferde- stärke
<i>n</i>	Drehzahl	U/min	Umdrehungen je Minute
<i>n</i>	Phasenzahl		
<i>P</i>	Kraft	kg	Kilogramm
<i>p</i>	Polpaarzahl		
<i>p_A, p_K</i>	Stromausbeute anodisch, kathodisch	%	

¹⁾ Weitere Einheiten s. Tab. 1 im Teil IV.

Kurz- zeichen	Begriff	Einheit
Q	Strommenge, Elektrizitätsmenge	C, Ah Coulomb, Amperestunde
Q	Wärmemenge	kcal, cal Kilogrammkalorie, Gramm- kalorie
		WE Wärmeeinheit
R	elektrischer Widerstand	Ω Ohm
R_B	Badwiderstand	Ω Ohm
s	spezifisches Gewicht	g/cm ³ Gramm je Kubikzentimeter
t	Zeit	h, min (m), s Stunden, Minuten, Sekunden
t	Temperatur	° Celsiusgrad
U	Spannung, Klemmen-	V Volt
$\ddot{u}$	Übersetzungsverhältnis	
V	Volumen	l, cm ³ Liter, Kubikzentimeter ¹⁾
V	Verlust	W Watt
v	Geschwindigkeit	m/s, cm/s Meter bzw. Zentimeter je Se- kunde
W	Energie, mechanische	kgm Kilogrammster
w, w_a	Windungszahl	
z	Leiterzahl	
z_c	Kapazitätsimpedanz (Kondensator)	
α	Dissoziationsgrad	
γ	Wichte	g/cm ³ Gramm je Kubikzentimeter
ε	Normalpotential	V Volt
ζ	Formfaktor	
η	Wirkungsgrad (η_B des Bades, η_A bzw. η_K der Anode bzw. Kathode)	
κ	spezifische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} = \frac{1}{\Omega \cdot \text{dm}}$
κ_K	Anzahl der Luftkanäle	
κ_c	Kapazitätsreaktanz (Kondensator)	
ξ	Wicklungsfaktor	
ϱ	Dichte	g/cm ³ , ° Bé Gramm je Kubikzentimeter, Grad Baumé
ϱ	spezifischer Widerstand	$\Omega \cdot \text{dm}$ Ohm mal Dezimeter = Wi- derstand des Dezimeter- würfels
Φ	magnetischer Kraftfluß, Induktions- fluß	Maxwell
$\cos \varphi$	Phasenverschiebung, Verschiebungs- faktor	
ω	Winkelgeschwindigkeit	
	Konzentration	g/l, cm ³ /l Gramm bzw. Kubikzenti- meter je Liter
	Badbelastung	A/l Ampere je Liter
	Auflage	g/m ² , g/dm ² Gramm je Quadratmeter, -dezimeter

¹⁾ Weitere Einheiten s. Tab. I im Teil IV.

Begriff	Einheit
Temperaturkoeffizient der Spannung im Thermoelement	V/°C Volt je Grad Celsius
Temperaturkoeffizient des Wider- standes	$\Omega/^\circ\text{C}$ Ohm je Grad Celsius
Adhäsion	kg/cm ²
Oberflächenspannung	dyn/cm Dyn je Zentimeter
Zerreißfestigkeit	kg/mm ²
Druck	at, atü Atmosphäre, Atm. Überdruck

Patente.

A.P. Amerikanisches Patent	F.P. Französisches Patent
Can.P. Canadisches Patent	It.P. Italienisches Patent
DRP. Deutsches Reichspatent	Ö.P. Österreichisches Patent
D.Patanm. Deutsche Patentanmeldung	Schwz.P. Schweizer Patent
E.P. Englisches Patent	

SV. Schrifttumsverzeichnis

U. Ungenannt (Aufsatz ohne Angabe des Autors)

Teil I

Theoretische Grundlagen

1. Die Elektrolyse.

Die Galvanotechnik ist eine der praktischen Anwendungen der chemischen Wirkung des elektrischen Stromes. Die Entstehungsweise dieses Stromes spielt dabei für die Betrachtung der theoretischen Zusammenhänge keine Rolle und wird deshalb nicht mehr — wie in früheren Auflagen — im Teil I behandelt. Sie ist vielmehr bei Besprechung der Stromquellen als Einrichtungsteile galvanischer Anlagen zu finden.

I. Chemische Grundlagen.

1. Einleitung.

Die Elektrolyse hängt zwar eng mit der Elektrotechnik zusammen, auf der anderen Seite aber gehört sie in gleichem Maße in das Gebiet der Chemie: sie ist ein elektrochemischer Vorgang.

Wie dieser Name schon sagt, genügt es nicht, die elektrischen Zusammenhänge zu beherrschen, um das Wesen der Elektrolyse zu verstehen, vielmehr müssen bestimmte Begriffe der Chemie bekannt sein, über die hier nur das Notwendigste gesagt werden kann. Die chemische Betrachtung ist vorangestellt, weil ihr Inhalt zum Verständnis der folgenden Kapitel notwendig ist. Soweit einzelne Begriffe oder Gesetze dem Leser ungenügend ausführlich erklärt erscheinen, sei er gebeten, sich ein Lehrbuch der Chemie hinzuzunehmen.

2. Gesetz von der Erhaltung der Energie.

Die Elektrolyse stellt ein anschauliches Beispiel dar für die Richtigkeit des Gesetzes zur Erhaltung der Energie, das im Jahre 1842 JULIUS ROBERT MAYER als erster erkannte und dahin formulierte, daß „Nichts aus Nichts entstehen und Nichts in Nichts vergehen“ kann. Eine Entstehung von Energie irgendeiner Form ist danach ebenso unmöglich, wie der umgekehrte Fall, daß Energie „vernichtet“ werden kann. In jedem Falle handelt es sich lediglich um die Umwandlung einer Energieform in eine andere. Einige Energieformen sind

mechanische Arbeit (praktische Einheiten: Kilogrammster, Pferdestärke),
elektrische Arbeit (Einheiten: Volt-Ampere-Sekunde, Kilowattstunde),
Wärme (Einheiten: Gramm- und Kilogrammkalorie),
chemische Energie und
Strahlungsenergie.

Bei der Elektrolyse wird der Zelle, dem galvanischen Bade, elektrische Energie zugeführt und chemische Energie erhalten. Schon daraus geht hervor, daß die erzielte Wirkung auf chemischem Gebiete sich stets nach der aufgewendeten elektrischen Energie richtet, daß also bestimmte Beziehungen zwischen der in ein Bad geschickten Strommenge und den durch sie hervorgerufenen chemischen Umsetzungen bestehen müssen, über die später gesprochen wird.

3. Die „Einheiten“ der Chemie.

Welcher Art sind nun die Umsetzungen, die der elektrische Strom hervorrufen kann? Bevor über diese Auswirkungen gesprochen werden kann, müssen die zu den Umsetzungen überhaupt vorhandenen Stoffe oder Stoffteilchen etwas näher betrachtet werden.

Die bekannte blaue Lösung von Kupfervitriol läßt zunächst nicht erkennen, daß sie imstande ist, bei Einwirkung des elektrischen Stromes metallisches Kupfer abzuscheiden. Sie wirkt wie ein einheitlicher Stoff, zum mindesten bei oberflächlicher Betrachtung. Tatsächlich setzt sie sich aus zwei grundverschiedenen Stoffen zusammen, nämlich dem Lösungsmittel Wasser, und dem gelösten Stoff, dem Kupfervitriol. Aber auch dieses Salz oder ein Kristall davon stellt keinesfalls eine Einheit dar, er läßt sich durch Schlag oder Druck weiter teilen bis zum feinen Pulver und noch weiter. Diese mechanische Teilung findet dann plötzlich ein Ende, wenn auch erst bei einer uns unvorstellbaren Kleinheit der Teilchen. Das Kupfervitriol ist mechanisch nicht weiter teilbar. Dieser Punkt ist erreicht, wenn nur noch Moleküle oder Molekeln des Kupfervitriols übrig sind. Eine weitere Teilung ist nur noch chemisch möglich, wobei die chemische Energie beispielsweise durch Zuführen elektrischer Energie erzeugt werden kann. Es entstehen aus einem solchen Molekül dann die Atome, die auch chemisch nicht weiter teilbar sind. Sie stellen nun nicht etwa eine Art „einzelliger Lebewesen“ dar, sondern sind, wie die moderne Wissenschaft exakt nachgewiesen hat, außerordentlich kompliziert aufgebaut, die Grundlage der Chemie damit wieder näher an die Grenze der Physik, der Elektrizitätslehre, heranrückend.

4. Das Atom.

Der Name dieses Teilchens stammt aus dem Griechischen und bedeutet „unteilbar“. Er spiegelt damit die älteste Anschauung wieder, daß es sich dabei um die kleinsten existierenden Teilchen handelt.

Wie die moderne Forschung ergeben hat, stellt in Wirklichkeit jedes Atom ein Planetensystem im kleinen dar. Der ruhende Pol ist der Atomkern, der seinerseits kein einheitliches Ganzes ist, sondern von Protonen und Elektronen gebildet wird. Die Protonen sind Masseteilchen mit einer positiven Ladung, also Wasserstoffionen. Von ihrer Menge im Atomkern hängt das Atomgewicht des betreffenden Grundstoffes ab. Die Elektronen sind praktisch masselose, negativ elektrische Teilchen. Die im Kern gebundenen Elektronen neutralisieren einen Teil der Protonen. Die Anzahl der übrigbleibenden Protonen ist gleich der Ordnungszahl des Grundstoffes im periodischen System.

Um den Kern kreisen auf kreisförmigen und elliptischen Bahnen ebensoviele Elektronen, wie freie Protonen oder positive Kernladungen vorhanden sind. Dadurch erscheint das Atom nach außen hin neutral. Je weiter ein Elektron vom Kern entfernt ist, desto lockerer ist seine Bindung, desto reaktionsfähiger ist es. Von den verschiedenen Bahnen oder Schalen, auf denen sich bestimmte Mengen von Elektronen befinden, ist demnach die äußerste diejenige, die das chemische Verhalten des Elementes bestimmt. Acht Elektronen auf der äußeren Schale ist die Höchstzahl; sie wird bei den Edelgasen erreicht, die chemisch indifferent sind und der nullten Gruppe des periodischen Systems angehören. Die Alkalimetalle haben auf dieser Schale ein Elektron, das leicht beweglich ist und leicht abgegeben werden kann. Die Alkalimetalle gehen also leicht in einwertige positive Ionen über. Die Halogene besitzen sieben Elektronen auf der Außenschale und zeigen das Bestreben, durch Aufnahme eines weiteren Elektrons in die stabile, gesättigte Form überzugehen, wodurch dann ein einfach negativ geladenes Ion entsteht.

An diesen Beispielen soll dargetan werden, wie weit die Wissenschaft bereits in den Bau dieser unvorstellbar kleinen Welten eingedrungen ist. Ausführlichere Angaben über den Bau der Atome und die Quantentheorie bringen die chemischen Lehrbücher.

Wir sahen, daß es eine große Anzahl verschieden gebauter Atome gibt. Atome gleicher Art bilden einen Grundstoff, ein Element. Bisher kennt man 92 Grundstoffe, zu denen die Metalle und die Nichtmetalle, wie Phosphor, Schwefel, auch Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gehören. Man hat für jeden Grundstoff ein Kurzzeichen (Symbol) eingeführt, denen bei der Beschreibung von chemischen Umsetzungen eine mengenmäßige Bedeutung zukommt. Diese Kurzzeichen sind Abkürzungen des Namens, oft des lateinischen Namens. So lautet das Kurzzeichen z. B. für Nickel Ni, für Kupfer Cu (lat. cuprum), für Eisen Fe (lat. ferrum), für Wasserstoff H (lat. hydrogenium).

Die Atome besitzen eine besonders wichtige Eigenschaft, ihr Gewicht.

5. Das Atomgewicht.

Bei der unvorstellbaren Kleinheit eines Atoms würde ein Vergleich der absoluten Gewichte ein Jonglieren mit Zahlen sein, unter denen man sich nichts vorstellen kann, und die jede Rechnung schwierig und unverständlich machen würden. Da die absoluten Werte für die Berechnung chemischer Zusammenhänge überdies unwesentlich sind, es vielmehr stets auf einen Vergleich der Atomgewichte verschiedener Grundstoffe ankommt, hat man diese auf einen willkürlich angenommenen Wert bezogen, und zwar setzt man das Atomgewicht des Sauerstoffes $O = 16,0000$. Man kommt so auf charakteristische Werte für alle Grundstoffe, die in einer uns geläufigen Größenordnung liegen. Sie sind aber nicht für alle Zeiten feststehend, sondern werden laufend überprüft. Hiermit beschäftigt sich die Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie, deren Mitglieder mit den modernsten Hilfsmitteln die älteren Bestimmungen nachprüfen. Durch die Fortschritte der Wissenschaft ergeben sich dabei Änderungen, die jährlich in einem besonderen Bericht veröffentlicht werden. Im Teil IV ist die Zusammenstellung der Atomgewichte für 1940 nach dem „Zehnten Bericht der Atomgewichts-Kommission“ wiedergegeben¹⁾.

Der quantitative Ausdruck des Atomgewichtes ist das Kurzzeichen des betreffenden Grundstoffes, und zwar gibt dieses Symbol eine Menge des Stoffes von der Größe des Atomgewichtes in Gramm an. Wenn wir im Rahmen einer chemischen Gleichung auf das Zeichen Cu stoßen, so bedeutet das 63,57 g Kupfer.

6. Das periodische System der Elemente.

Die sämtlichen uns bekannten Grundstoffe sind in der Reihenfolge ihres steigenden Atomgewichtes geordnet worden. Dies würde zunächst ein laufendes Band mit den Nummern 1–92 ergeben. Denkt man sich dieses Band spiralförmig um eine Walze gewickelt, so erhält man die als „Periodisches System der Elemente“ bekannte Tabelle²⁾. Aus dieser Zusammenstellung sind für den Forscher auf Grund der Ähnlichkeit der in einer senkrechten Gruppe befindlichen Grundstoffe äußerst wertvolle Schlüsse zu ziehen, die bereits zur Entdeckung mancher noch unbekannter Grundstoffe geführt haben.

Für den Galvanotechniker ist dieses System insofern interessant, als er beobachten kann, inwiefern sich Metalle der gleichen Gruppe in galvanotechnischer

¹⁾ Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 326.

²⁾ Siehe Tabellenteil im Anhang.

Hinsicht ähnlich verhalten. Neuerdings trifft man in Patenten ganze Gruppen des periodischen Systems, denen eine bestimmte Wirkung auf einzelne galvanische Bäder zugeschrieben wird, wie z. B. im Falle der Glanzverzinkung. So gibt das periodische System vielleicht dem einen oder anderen Anregungen und Anhaltspunkte für weitere Forschungen.

7. Spezifisches Gewicht und Dichte.

In den Tabellen und im Text sind beide Begriffe mehrfach erwähnt, sie sollen deshalb hier kurz erläutert werden.

Das spezifische Gewicht (s) eines Körpers gibt an, wieviel mal schwerer dieser Körper (im luftleeren Raum) ist als ein gleichgroßes Volumen Wasser von $+ 4^\circ$. Es ist also eine unbenannte Verhältniszahl. Im Normblatt 1306 wird das völlige Vermeiden dieser Bezeichnung und wegen der Nichtverständlichkeit Ersatz durch „Wichte“ (γ) bzw. „Wichtezahl“ vorgeschlagen. Dabei bezeichnet Wichte das Gewicht eines cm^3 in g, während die Wichtezahl die Verhältniszahl verkörpert, wie sie oben geschildert wurde.

Dichte (ρ) bezeichnet das Verhältnis der Masse eines Körpers zu seinem Volumen, ausgedrückt in g/cm^3 .

Die feinen Unterschiede zwischen Masse und Gewicht hier zu erläutern, würde zu weit führen. Es genügt zusammenzufassen, daß die im vorliegenden Buche gebrauchten Ausdrücke „Dichte“ bzw. „spezifisches Gewicht“ sich beide in g/cm^3 ausdrücken lassen, da 1 cm^3 Wasser von $+ 4^\circ$ 1 g wiegt.

Das spezifische Gewicht wird berechnet aus Gewicht und Volumen des Körpers nach

$$s = \frac{G}{V} = \frac{\text{Gewicht in g}}{\text{Volumen in cm}^3} = x \text{ g/cm}^3. \quad (1)$$

Atomgewicht (A) bzw. Molekulargewicht (M) stehen mit dem spezifischen Gewicht in folgender Beziehung

$$\frac{A}{s} = V_A \quad \text{bzw.} \quad \frac{M}{s} = V_M, \quad (2)$$

sie ergeben also das Atom- bzw. Molekularvolumen, d. h. den Raum, den ein Gramm-atom bzw. ein Grammmolekül (Mol) des betreffenden Körpers einnimmt.

8. Das Molekül und die Verbindung.

Nur in einigen wenigen Fällen sind Atome für sich beständig, meist ist das nicht der Fall. Es treten vielmehr einige Atome zum Molekül zusammen, zu der Einheit, die wir als äußerst erreichbare Kleinheit bei der mechanischen Teilung kennengelernt hatten. So sind die Gase Wasserstoff und Sauerstoff z. B. nicht als Atome vorhanden, sondern stets als zweiatomige Moleküle, also nicht H und O, sondern H_2 und O_2 .

Besteht ein Molekül nicht aus gleichartigen, sondern aus verschiedenen Atomen, so erhalten wir eine Verbindung. So ist z. B. das Molekül der Verbindung Kupfer-(2)-chlorid CuCl_2 zusammengesetzt aus 1 Atom Cu und 2 Atomen Cl. Das Verhältnis der beiden Bestandteile in der Verbindung ist kein willkürliches, sondern genau festgelegt durch die Wertigkeit der einzelnen Grundstoffe. Nach dem Gesetz der „konstanten und multiplen Proportionen“ können sich zwei Grundstoffe nur im Verhältnis ganzer Zahlen oder deren Vielfachen verbinden. Die Wertigkeit der Grundstoffe gibt nun an, wie groß diese ganzen Zahlen sind, wobei ein Grundstoff mehrere Wertigkeiten besitzen kann.

Als Beispiele für einwertige Stoffe seien genannt Kalium, Silber, Wasserstoff, Chlor; für ein- und zweiwertige: Kupfer, Quecksilber; für zweiwertige: Sauerstoff, Magnesium usw. Die Wertigkeiten sind in der Tabelle 9 in Teil IV angegeben.

Es kann sich also ein Atom eines zweiwertigen Grundstoffes mit zwei Atomen eines einwertigen verbinden usw., wie wir am Beispiel des Kupfer-(2)-chlorids sahen. Die -(2)- in diesem Wort bezeichnet die hier vorliegende Wertigkeit des über mehrere Wertigkeiten verfügenden Kupfers.

9. Molekulargewicht.

Das Atomgewicht, also das Vergleichsgewicht eines Atoms, hat sein Analogon im Molekulargewicht. Dieses setzt sich aus den Gewichten der beteiligten Atome zusammen.

Für das Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ errechnet sich das Molekulargewicht auf folgende Weise:

Cu	63,57
S	32,06
4O	64,000
5 · 2H	10,08
5O	80,000
	249,710

Das Kupfervitriol besitzt demnach das Molekulargewicht 249,71. Wie bei den Atomen bezeichnet die chemische Formel der Verbindung, quantitativ gesehen, eine Menge von der Größe des Molekulargewichts in Gramm, also $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249,71 \text{ g}$. Man nennt diese Menge ein Grammolekül oder Mol. Ein Mol eines Stoffes enthält $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle (LOSCHMIDTSche Zahl), ein Wert, der die unendliche Kleinheit der Moleküle und damit der Atome ahnen läßt. Die 5 Moleküle H_2O (Wasser) bezeichnen eingeschlossenes Kristallwasser. (Dieses ist beim Kupfervitriol die Voraussetzung für seine schöne blaue Farbe. Erhitzt man das Salz, so geht es in die wasserfreie Form CuSO_4 über und wird dabei weiß.)

10. Das Grammäquivalent.

Diese für die Elektrochemie und damit für die Galvanotechnik besonders wichtige Größe gehört zum Grammatom und zum Grammolekül. Das Grammäquivalent bezeichnet (in Gramm) diejenige Menge eines Stoffes, die einer Wertigkeit entspricht. Auf Grund der Formel

$$\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Wertigkeit}} = \text{Äquivalentgewicht (Grammäquivalent)} \quad (3)$$

ist also das Grammäquivalent für einwertige Stoffe gleich dem Grammatom, für zweiwertige dagegen nur halb so groß usw.

Beispiele: Silber besitzt ein Atomgewicht von 107,88 und die Wertigkeit 1. Sein Äquivalentgewicht ist demnach $107,88 : 1 = 107,88$, sein Grammäquivalent 107,88 g.

Zink hat das Atomgewicht 65,38, die Wertigkeit 2. Sein Äquivalentgewicht ist also $65,38 : 2 = 32,69$, das Grammäquivalent 32,69 g.

Kupfer hat bei einem Atomgewicht von 63,57 zwei Wertigkeiten, nämlich 1 und 2. In Cyanidlösung ist es einwertig, sein Äquivalentgewicht wäre hier gleich seinem Atomgewicht, also 63,57. In saurer Lösung liegt es zweiwertig vor, das Grammäquivalent ist deshalb $63,57 : 2 = 31,785 \text{ g}$.

Wir treffen diese wichtige Größe bei Besprechung des FARADAYSchen Gesetzes wieder.

11. Die chemische Gleichung.

Über die quantitative Erfassung chemischer Vorgänge bleibt nach den Erörterungen der vorhergehenden Abschnitte nicht mehr viel zu sagen. Sie findet ihren Ausdruck in der chemischen Gleichung, die sowohl qualitativ wie quantitativ den Verlauf des Vorganges, der Reaktion, kennzeichnet.

So wird die bekannte Fällung des Silbers (Ag) aus der Lösung seines salpetersauren Salzes (Silbernitrat, AgNO_3) durch Kochsalz (NaCl) in folgender Gleichung ausgedrückt:



Da nichts verschwinden kann, müssen auf der rechten Seite der Gleichung sämtliche beteiligten Atome wieder erscheinen, wenn auch anders gruppiert.

So hat das Silber mit dem Chlorid des Kochsalzes Silberchlorid gebildet, während die restlichen Bestandteile Natrium und Salpetersäurerest (Nitratrester) sich zu Natriumnitrat vereinigen. Dies der qualitative Verlauf.

Auch die beteiligten Mengen sind durch die Gleichung festgelegt. Es sind nur für alle Stoffe die den Formelzeichen entsprechenden Molekulargewichte einzusetzen. Es ergibt sich daher, daß

169,888 g AgNO_3 zur vollständigen Fällung
58,454 g NaCl benötigen. Dabei entstehen
143,337 g AgCl und
85,005 g NaNO_3 .

Schon hieraus ist zu erkennen, wie wichtig die chemische Gleichung für die Beurteilung des Verlaufs von Reaktionen und die Überschlagung des zu erwartenden Verbrauches bei technischen Prozessen ist. Die ausführliche Besprechung der Zusammenhänge war deshalb nötig, weil in den folgenden Abschnitten dieses Buches häufig chemische Gleichungen zur Erläuterung herangezogen werden.

12. Die chemische Analyse.

Umgekehrt zu dem oben Gesagten ist es möglich, aus der Menge eines bei einer chemischen Reaktion erhaltenen Produktes auf die Mengen der Ausgangsstoffe zu schließen. Diese Möglichkeit macht man sich zunutze, um die Bestandteile einer Substanz, sei es fester Stoff, Lösung oder Gas, zu bestimmen.

Jeder Stoff hat charakteristische chemische Eigenschaften. So besitzen z. B. die meisten Metalle die Eigenart, daß eine oder einige bestimmte ihrer Verbindungen leicht, andere wieder schwer löslich sind. Im Falle des Silbers ist es vor allem das schwer lösliche Chlorid, das nach der oben angeführten Gleichung eine Bestimmung des Silbers gestattet. Durch geschickte Kombination geeigneter Verfahren ist es somit möglich, die einzelnen Stoffe sowohl qualitativ festzustellen, als auch quantitativ zu erfassen, wobei für alle Zwecke geeignete Methoden vorliegen, die teils mehr, teils weniger genau sind und deshalb, je nachdem, mehr oder weniger Zeit für ihre Durchführung erfordern. Im Abschnitt „Baduntersuchungen“ ist eine Anzahl für galvanotechnische Zwecke geeigneter Analysenmethoden zusammengestellt.

13. Anorganische und organische Chemie.

Ein Wort sei noch gesagt zum besseren Verständnis einzelner Begriffe, die die Einteilung des großen Gebietes der Chemie betreffen. Man teilt dieses Gebiet und damit die chemischen Verbindungen vorwiegend in zwei große Klassen ein, nämlich in anorganische und organische.

Im Rahmen der übrigen Grundstoffe nimmt der Kohlenstoff eine Sonderstellung ein, da er befähigt ist, ketten- und ringförmige Moleküle zu bilden. Aus dieser Tatsache ergab sich schon frühzeitig eine solche Unmenge von Möglichkeiten verschiedenartiger Verbindungen, daß eine Abtrennung zweckmäßig erschien. So wurde die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu einem eigenen Gebiet, das man auch mit „Organische Chemie“ bezeichnete, weil sämtliche Stoffe, die am Aufbau des Organismus beteiligt sind, in das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen gehören. Logisch ist diese Bezeichnung nicht, da z. B. das Erdöl durchaus zu den anorganischen Stoffen gerechnet werden muß, dabei aber aus Kohlenstoffverbindungen besteht.

Die „Anorganische Chemie“ umfaßt dann sämtliche Verbindungen, die nicht im Organismus, also vorwiegend im Mineralreich vorkommen, bzw. die keine Kohlenstoffatome enthalten. Die Grenzen zwischen beiden sind nicht scharf zu ziehen, da es natürlich viele Stoffe gibt, die deutlich anorganisch sind, dabei aber als Grundlage eine organische Substanz aufweisen, wie die Metallsalze organischer Säuren, Cyanide, Carbonate u. a. m.

II. Der elektrische Strom.

1. Einleitung.

Gemäß der Definition der Elektrolyse als elektrochemischer Vorgang ist es notwendig, außer den chemischen auch die elektrischen Grundlagen zu kennen, um die auftretenden Erscheinungen verstehen zu können. Außer dieser Anwendung des elektrischen Stromes ist die Kenntnis seiner Entstehung und Eigenschaften nützlich zum Verständnis des Aufbaus der Stromquellen, der später ausführlich geschildert wird.

2. Geschichtliches.

Als erste elektrische Erscheinung war die Reibungselektrizität bereits im Altertum bekannt. Sie wurde von den Griechen am Bernstein (griechisch *élektron*) entdeckt und erhielt davon ihren Namen. Die Reibungselektrizität ist bis zum Ende des achtzehnten Jahrhunderts die einzige Art von Elektrizität geblieben; heute ist sie bedeutungslos geworden.

Dieser Abstieg hatte seine Ursache in den auf einer zufälligen Beobachtung begründeten Froschschenkelversuchen GALVANIS in Bologna (um 1780) und den darauf aufbauenden eingehenden Untersuchungen VOLTAS in Pavia (um 1790). Diesem gelang es nach langen Vorversuchen, die bereits eine Spannungsreihe der Metalle und anderer Leiter ergaben, die erste Stromquelle in Gestalt der VOLTA'schen Säule herzustellen. Die Wirkungen des Stromes blieben ihm verborgen oder interessierten ihn nicht. Sofort bei Einreichen seiner Arbeit an die Royal Society in London machten sich die englischen Forscher CARLISLE und NICHOLSON an die Nacharbeitung und entdeckten mit der Wasserzersetzung die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes. Hiernach begann der rasche Aufstieg der Elektrochemie und Elektrotechnik. Im Zuge dieser Forschungen wurden auch bald die so erzeugten Ströme für galvanotechnische Zwecke, d. h. zur Metallabscheidung, nutzbar gemacht.

3. Wesen und Wirkungen des elektrischen Stromes.

Der elektrische Strom stellt sich uns heute dar als Energietransport, bewirkt durch Ionen oder Elektronen, je nach Art des Leiters. Man unterscheidet gute und schlechte Leiter nach dem Widerstand, den der Stoff dem Strome entgegensetzt.

Ein Stoff mit sehr großem Widerstand, der den Strom fast nicht mehr leitet, wird als Isolator bezeichnet, z. B. Glas, keramische Massen, Gummi usw. Gute Leiter oder Leiter schlechthin sind die Metalle, einige Metallverbindungen und Minerale, Kohle, Flüssigkeiten und Salzschnmelzen.

In Leitern 1. Klasse, den Metallen und anderen festen Stoffen, sind Elektronen die Träger der Elektrizität, in Leitern 2. Klasse, den flüssigen oder geschmolzenen Elektrolyten, sind es die Ionen.

Ionen sind nach dem oben Gesagten die durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen positiv oder negativ geladenen Atome.

Um einen Stromfluß zu ermöglichen, muß zunächst ein Leiter vorhanden sein, der über die nötigen frei beweglichen Ionen oder Elektronen verfügt, und ferner die Kraft, die diese Elektrizitätsträger in einer bestimmten Richtung in Marsch setzt und damit den Elektrizitäts-transport bewirkt. Diese Kraft ist oft eine Potentialdifferenz, deren Ausgleich durch eine leitende Verbindung der Stellen ungleichen Potentials ermöglicht wird.

Der elektrische Strom ist kenntlich an seinen Wirkungen, d. h. man kann den elektrischen Strom als solchen nicht wahrnehmen, sondern stellt sein Vorhandensein erst durch Umwandlung der elektrischen Energie in eine andere Energieform fest. Wir unterscheiden die chemische, die magnetische und die Wärmewirkung.

In Zusammenhang mit der Galvanotechnik interessiert uns hauptsächlich die chemische, als Begleiterscheinung die Wärmewirkung. Die magnetische Wirkung liegt der Elektrotechnik zugrunde, sie findet Anwendung für den Bau von Motoren, Meßinstrumenten u. a. m.

III. Begriffe und Maßeinheiten.

1. Der Stromkreis.

Ein Stromkreis wird gebildet von der Stromquelle, gegebenenfalls einigen Meßinstrumenten und, wenn er nicht kurzgeschlossen ist, dem Apparat, in welchem die elektrische Energie in eine andere Energieform umgewandelt wird, z. B. in mechanische Energie beim Antrieb eines Motors, in Wärme beim Durchfließen eines Widerstandes (Heizsonne!), oder in chemische Energie bei der Zersetzung von gelösten oder geschmolzenen Stoffen. Für die Galvanotechnik trifft der letzte Fall zu. Der Ort der Umwandlung, des „Stromverbrauchs“, ist das galvanische Bad. Die Badflüssigkeit wird hierbei, gemäß ihrer Definition als Leiter II. Klasse, zersetzt, sie erleidet eine Elektrolyse und wird deshalb als Elektrolyt bezeichnet. Die Stromzuführungen, welche den Elektrolyten mit dem Stromkreis verbinden, sind die Elektroden, von denen jedes Bad mindestens zwei besitzt. Davon wird diejenige, die mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden ist, als Anode, die negative als Kathode bezeichnet. Die in den normalen galvanotechnischen Verfahren mit einem Metall zu überziehenden Warenteile werden kathodisch angeschlossen, man nennt diesen Teil der Leitungsarmatur deshalb meist Warenstange.

2. Stromstärke, Spannung, Widerstand.

Der elektrische Strom durchfließt den Stromkreis und damit das galvanische Bad mit einer bestimmten Intensität, d. h. es befindet sich an jedem Punkte des Stromkreises bei Stromfluß eine bestimmte Strommenge, die als Stromstärke bezeichnet wird und in ihrer Größe abhängig ist von der angelegten Spannung und dem Widerstand des Stromkreises. Zum Vergleich stelle man sich zwei Gefäße mit Wasser vor, die durch einen Schlauch verbunden sind, und von denen das eine höher steht als das andere. Die durch jeden Punkt des Schlauches, also durch den

Schlauchquerschnitt oder Leitungsquerschnitt fließende Wassermenge wird größer werden, wenn ein dickerer Verbindungsschlauch verwendet, also der Widerstand verringert wird, oder wenn man den Höhenunterschied beider Gefäße — das Gefälle — vergrößert. In gleicher Weise gilt für den elektrischen Strom, daß seine Stromstärke mit sinkendem Widerstand oder mit steigender Spannung zunimmt. Die drei Größen sind verbunden durch das Ohmsche Gesetz:

$$I = \frac{E}{R} \text{ bzw. } \frac{U}{R}. \quad (4)$$

Die Stromstärke I wird gemessen in Ampere (A). 1 A ist durch Reichsgesetz definiert als die Stärke desjenigen Stromes, welcher in 1 Sekunde 1,118 mg Silber abscheidet.

Die Einheit des Widerstandes R ist das Ohm (Ω). Als 1 Ω gilt der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106,3 cm Länge und 1 mm² Querschnitt bei 0°.

Die Spannung wird angegeben in Volt (V). Das Volt ist nach dem Ohmschen Gesetz definiert als diejenige Spannung oder elektromotorische Kraft, die in einem Leiter von dem Widerstand 1 Ω den Strom von 1 A Stromstärke erzeugt. Während früher das Produkt aus $I \cdot R$ stets mit E bezeichnet wurde, gleichgültig, ob es sich um eine elektromotorische Kraft oder um eine angelegte Spannung handelte, unterscheidet man heute beide Begriffe und bezeichnet mit E die elektromotorische Kraft, den Potentialunterschied, mit U dagegen die einem System aufgezwungene Spannung.

Es gilt

$$E = U + \Delta U, \quad (5)$$

worin ΔU den inneren Spannungsabfall, U die Klemmenspannung bezeichnet.

Der Widerstand eines Stromkreises wird unterteilt in den inneren Widerstand (R_i) der Stromquelle und den äußeren Widerstand (R_a) außerhalb der Stromquelle. Da R_a weiter unterteilbar ist in Leitungswiderstand, Badwiderstand u. dgl., gilt die allgemeinere Fassung des Ohmschen Gesetzes

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2 + R_3 + \dots + R_x}. \quad (4a)$$

Beispiel: Ein DANIELL-Element von der EMK $E = 1,1$ V besitzt einen inneren Widerstand $R_i = 0,5 \Omega$. R_a des Stromkreises setzt sich zusammen aus dem Leitungswiderstand $R_L = 1 \Omega$ und dem Badwiderstand $R_B = 2 \Omega$. Dann gilt

$$I = \frac{E}{R_i + R_L + R_B} = \frac{1,1}{0,5 + 1 + 2} = \frac{1,1}{3,5} = 0,314 \text{ A.}$$

Der innere Spannungsabfall $\Delta U = I \cdot R_i = 0,314 \cdot 0,5 = 0,157$ V, also folgt für die Klemmenspannung

$$U = E - \Delta U = 1,1 - 0,157 = 0,943 \text{ V.}$$

3. Prinzip der Schaltungen.

Speist man einen Stromkreis aus mehreren Stromquellen, oder hat man mehrere „Verbrauchsstellen“ darin, z. B. mehrere galvanische Bäder, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Schaltung: die Parallel-, die Hintereinander- und die Gruppenschaltung.

Durchfließt der Strom gleichzeitig beide Apparate, so spricht man von Parallelschaltung. Fließt er jedoch erst durch z. B. das eine, dann durch das andere Element, so liegt Hintereinanderschaltung vor. Mehrere Elemente parallel und mehrere solcher Gruppen hintereinandergeschaltet, trifft man in der sogenannten Gruppenschaltung.

a) Im Falle der **Parallelschaltung** (Abb. 1) ist aus der Skizze leicht zu entnehmen, daß das Spannungsgefälle zwischen den zwei Verzweigungspunkten das gleiche ist wie bei nur einer Stromquelle. Mit anderen Worten: die EMK bleibt die gleiche. Inwieweit sich die Stromstärke verändert, hängt vom Widerstand ab.

Schaltet man zwei Elemente parallel, so verdoppelt sich der innere Widerstand, während der äußere Widerstand gleich bleibt. Für parallelgeschaltete Widerstände gilt die Regel, daß sich ihre Leitwerte addieren, worunter man den reziproken Wert des Widerstandes versteht, also $\frac{1}{R}$.

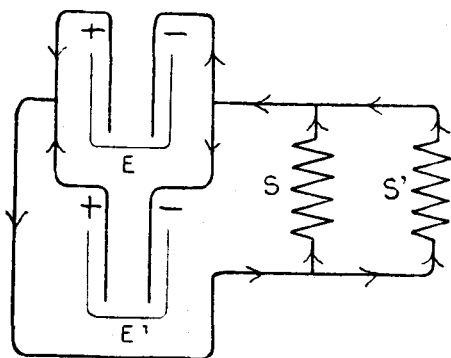


Abb. 1.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (6)$$

daraus ergibt sich

$$R = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2}. \quad (6a)$$

Ist $R_1 = R_2 = R_n$, sind also die Einzelwiderstände unter sich gleich, so wird

$$R = \frac{R_n}{n}, \quad (6b)$$

worin n die Zahl der Widerstände angibt.

Beispiel 1: 4 Elemente von je $E = 1,1 \text{ V}$ und $R_i = 0,5 \Omega$ sind parallelgeschaltet in einem Stromkreis vom $R_a = 2 + 1 = 3 \Omega$. Dann wird

$$I = \frac{E}{R_a + \frac{R_i}{n}} = \frac{1,1}{3 + \frac{0,5}{4}} = \frac{1,1}{3,125} = 0,35 \text{ A.}$$

Die Stromstärke ändert sich somit nur geringfügig gegenüber nur einem Element.

Beispiel 2: An eine Stromquelle von $E = 4 \text{ V}$ und $R_i = 0,5 \Omega$ seien 5 gleichgroße Bäder von je $R_B = 1 \Omega$ parallelgeschaltet angeschlossen, der Leitungswiderstand R_L betrage 2Ω . Dann wird für 1 Bad

$$I = \frac{4}{0,5 + 1 + 2} = \frac{4}{3,5} = 1,15 \text{ A,}$$

für 5 Bäder

$$I = \frac{4}{0,5 + \frac{1}{5} + 2} = \frac{4}{2,7} = 1,5 \text{ A.}$$

Das Verhalten der Stromstärke hängt demnach ganz von dem Gesamtwiderstand ab, und die Faustregel, daß bei Parallelschaltung die EMK die gleiche bleibt, während sich die Stromstärke entsprechend vervielfacht, kann nur auf prinzipielle Überlegungen angewendet werden.

b) Für die **Hintereinanderschaltung** (Abb. 2) lautet die Faustregel, daß sich die EMKe addieren, während die Stromstärke die gleiche bleibt. Das erste leuchtet ein, das zweite jedoch hängt, genau wie oben, vom Widerstand ab. Hintereinandergeschaltete Widerstände addieren sich, so daß zunächst nach dem Ohmschen Gesetz I gleich bleiben müßte nach

$$I = \frac{n \cdot E}{n \cdot R}. \quad (7)$$

Da jedoch Teile des Widerstandes gleich bleiben, ändert sich I sehr wohl, wie folgendes Beispiel zeigt.

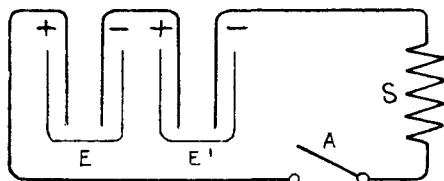


Abb. 2.

Beispiel: Schaltet man 4 Elemente von $E = 1,1 \text{ V}$ und $R_i = 0,5 \Omega$ in einem Stromkreis von $R_a = 2 + 1 = 3 \Omega$ hintereinander, so ist

$$I = \frac{n \cdot E}{n \cdot R_i + R_a}, \quad (7a)$$

also

$$I = \frac{4 \cdot 1,1}{4 \cdot 0,5 + 3} = \frac{4,4}{5} = 0,88 \text{ A.}$$

Je kleiner R_i gegen R_a , um so mehr steigt I an, d. h. um so größer ist der Vorteil bei Hintereinanderschaltung mehrerer Elemente.

4. Stromdichte.

Während die oben besprochenen Maßeinheiten von irgendwelchen Raumgrößen unabhängig sind, müssen wir uns noch mit anderen beschäftigen, die auf ein bestimmtes Längen-, Flächen- oder Raummaß bezogen werden, und die für die Galvanotechnik eine äußerst wichtige Rolle spielen. Gemeint ist die Stromdichte und der spezifische Widerstand. Das Bezugsmaß wird für beide des öfteren verschieden gewählt. So gibt z. B. die Wissenschaft die Stromdichte in A/cm^2 , die elektrochemische Großtechnik in A/m^2 an. Für die Galvanotechnik haben sich beide Maße als nicht geeignet erwiesen, es wird deshalb in der Galvanotechnik als Bezugsmaß der

Dezimeter ($1 \text{ dm} = 10 \text{ cm}$)

angewendet.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß es nicht gleichgültig ist, ob man einen Strom von 10 A auf zwei oder auf zwanzig Gegenstände gleicher Gestalt und Größe einwirken läßt. Der Strom im galvanischen Bade ist demnach deutlich abhängig von der eingehängten Warenfläche und wird deshalb auf diese bezogen. Im Sinne des oben Gesagten mißt man in der Galvanotechnik die Stromdichte in Ampere pro Quadratdezimeter (A/dm^2). Das Kurzzeichen für die Stromdichte ist i , wobei stets die Bezugsinheit (dm^2) anzugeben ist. Es gilt

$$i = \frac{I}{F}, \quad (8)$$

worin F die Oberfläche des Gegenstandes oder der Gesamtheit der eingehängten Teile in dm^2 bezeichnet, auf welche ein Strom von I A Stromstärke einwirkt.

Je nachdem, ob die Stromdichte an der Anode oder die an der Kathode gemeint ist, spricht man von anodischer (i_A) oder kathodischer (i_K) Stromdichte, früher bezeichnet mit D_A bzw. D_K .

Jedes galvanische Verfahren bringt die gewünschten Effekte in einem bestimmten Stromdichtebereich hervor, der deshalb stets eingehalten werden muß. Da man am Bade die Stromdichte nicht direkt einstellen kann, muß man die Oberfläche der Ware kennen, um nach Gleichung (8) die Stromstärke mit Hilfe des Reglers einstellen und am Amperemeter kontrollieren zu können¹⁾. Ist die Oberfläche z. B. 30 dm^2 und die benötigte Stromdichte $0,5 \text{ A/dm}^2$, so muß am Amperemeter eine Stromstärke von $30 \cdot 0,5 = 15 \text{ A}$ abzulesen sein. Die vielfach geübte Praxis des Einstellens der Badspannung ist unzuverlässig, weil durch ein Absinken der Leitfähigkeit des Bades oder durch einen schlechten Kontakt die Spannung bei gleicher Stromstärke steigt, bei gleich gehaltener Spannung demnach die Stromstärke und damit die Stromdichte sinken muß, wodurch gleichzeitig die Stärke des Niederschlages hinter dem geforderten Maß zurückbleibt.

¹⁾ Berechnung einiger Flächen und Körper s. Tab. 5 im Tabellenteil des Anhangs.

5. Leitfähigkeit, spezifischer Widerstand.

Auf die Theorie des Leitvermögens der Elektrolyte braucht hier nicht eingegangen zu werden. Es genügt zu wissen, daß die Leitfähigkeit eines Bades abhängig ist von der Art und Anzahl der vorhandenen Ionen sowie von der Temperatur, und zwar verhalten sich die Elektrolyte hier grundsätzlich anders als die Leiter I. Klasse, die Metalle. Im Gegensatz zu diesen steigt die Leitfähigkeit der Elektrolyte mit steigender Temperatur, ebenso wie mit steigender Konzentration. Bei der Zusammensetzung von Badlösungen berücksichtigt man diese Tatsache in der Weise, daß man z. B. die sog. Schnellbäder zur Erhöhung der Leitfähigkeit stark konzentriert ansetzt und ihnen außerdem neutrale Leitsalze zugibt.

Anschaulicher als die Leitfähigkeit ist der Widerstand der Badlösung. Beide Größen sind durch eine einfache Beziehung verknüpft, indem die spezifische Leitfähigkeit, also die Leitfähigkeit einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes, des Widerstandes der gleichen Flüssigkeitsmenge, darstellt.

Zur Berechnung des spezifischen Widerstandes geht man von der bekannten Widerstandsformel aus

$$R_B = \frac{\varrho \cdot l}{F}, \quad (9)$$

worin R_B den Badwiderstand, ϱ den spezifischen Widerstand, l die Elektrodenentfernung und F den Querschnitt der Strombahn bezeichnet. Man wählt zur Definition in der Galvanotechnik $l = 1 \text{ dm}$ und $F = 1 \text{ dm}^2$, mit anderen Worten, man bezieht den spezifischen Widerstand auf einen Würfel von 1 dm Kantenlänge, von welchem zwei gegenüberliegende Flächen durch die Elektroden gebildet werden¹⁾. Kehrt man unter Berücksichtigung des eben Gesagten die Gleichung für den Badwiderstand um und isoliert ϱ , so erhält man

$$\varrho = \frac{R_B \cdot F}{l} \quad (9a)$$

oder mit eingesetzten Einheiten

$$\varrho = \frac{\Omega \cdot \text{dm}^2}{\text{dm}} = \Omega \cdot \text{dm}.$$

Da es sich um eine Einheit handelt, die speziell in der Galvanotechnik gebraucht wird, während wissenschaftlich mit dem Zentimeterwürfel gerechnet wird, ist bei Angabe des spezifischen Widerstandes stets die Einheit zu nennen, ebenso wie bei Angabe einer Stromdichte, also

$$\varrho = x \Omega \cdot \text{dm}.$$

Ein Bad mit hohem spezifischen Widerstand besitzt naturgemäß geringe spezifische Leitfähigkeit κ und umgekehrt. Es gilt also im Sinne der erwähnten Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{\varrho}. \quad (10)$$

Bei der Durchsicht von Schrifttum ist zu beachten, daß in den meisten Arbeiten rein wissenschaftlicher Natur beide Größen auf cm bezogen sind. Die Umrechnung vom Dezimeterwürfel auf den Zentimeterwürfel ergibt, daß in Formel (9) F auf $1/100$, l auf $1/10$ des bisherigen Wertes zurückgeht. Ausgedrückt in cm ändert sich die Gleichung

$$\text{von } R = \frac{\varrho \cdot 10}{100}, \text{ also } \frac{\varrho}{10} \text{ nach } R = \frac{\varrho \cdot 1}{1} = \varrho,$$

¹⁾ Bei Beschreibung der einzelnen Bäder in den späteren Kapiteln ist l der Anschaulichkeit halber in cm angegeben, jedoch ausdrücklich mit cm bezeichnet.

mit anderen Worten, der Widerstand des Zentimeterwürfels ist 10mal so groß wie der des Dezimeterwürfels.

Es ist nicht die Aufgabe dieser kurzen Erläuterung, die exakten Bestimmungsmethoden für die angegebenen Größen zu besprechen. Die physikalisch-chemischen Lehrbücher bringen alles hierzu Erforderliche ausführlich. Das gleiche gilt für die Begriffe der „Äquivalentleitfähigkeit“ und „molaren“ Leitfähigkeit.

Es war bereits angedeutet worden, daß sich die Leiter 1. und 2. Klasse im Hinblick auf ihren spezifischen Widerstand bei Einwirkung einer Temperaturänderung verschieden verhalten. Während der Widerstand der Leiter 1. Klasse mit steigender Temperatur nach

$$\varrho_t = \varrho_0(1 + \alpha t) \quad \text{oder} \quad = \varrho_{18}[1 + \alpha(t - 18)] \quad (11)$$

wächst, sinkt er bei den Leitern 2. Klasse nach

$$\varrho_t = \varrho_0(1 - \alpha t) \quad \text{oder} \quad = \varrho_{18}[1 - \alpha(t - 18)], \quad (11a)$$

worin ϱ_t den spezifischen Widerstand bei der Temperatur t° ,

ϱ_0 „ „ „ „ „ „ „ „ 0° ,

ϱ_{18} „ „ „ „ „ „ „ „ 18° ,

t die Temperatur,

α den Temperaturkoeffizienten bezeichnet.

Dieser Temperaturkoeffizient gibt die Änderung des spezifischen Widerstandes für je 1° an.

Der Widerstand von Leitern 1. Klasse wird teils in $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, teils in $\Omega \cdot \text{cm}$, also als Widerstand des Zentimeterwürfels, angegeben. Der Unterschied zwischen beiden beträgt 4 Dezimalstellen, also z. B.

$$\varrho_{\text{Hö}} = 95,8 \cdot 10^{-2} \frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}} = 95,8 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}.$$

In Tabelle 9¹⁾ sind die spezifischen Widerstände der meisten Metalle aufgeführt. Der zugehörige Temperaturkoeffizient liegt für diese Metalle zwischen 0,002 und 0,04 $\Omega/^\circ \text{C}$. Man hat nun Legierungen für Widerstandsdrähte entwickelt, die einen möglichst kleinen Temperaturkoeffizienten besitzen, also einen sehr konstanten Widerstand aufweisen, z. B.

	ϱ_{18} in $\frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}}$	α
Nickelin	0,435	0,00022
Manganin	0,45	0,00001
Konstantan	0,5	0,00003
Rheotan	0,5	0,00002
Isabellin	0,5	0,00002

Wir können auf Grund dieser Angaben den Widerstand eines gegebenen Leiters berechnen.

Beispiel 1: Der Widerstand eines Drahtes aus Isabellin ist zu berechnen bei einer Länge l von 4 m, $F = 2 \text{ mm}^2$, $t = 50^\circ$. Nach der Tabelle ist $\varrho_{18} = 0,5 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, $d = 0,00002$.

$$R_{50} = \frac{0,5 \cdot 4}{2} [1 + 0,00002 (50 - 18)] = 1,0007 \Omega.$$

Beispiel 2: Der Badwiderstand ist zu berechnen für eine Lösung von $\varrho_{18} = 2,75 \Omega \cdot \text{dm}$ und den Strombahnabmessungen $l = 2 \text{ dm}$ und $F = 4 \text{ dm}^2$ bei $t = 21^\circ$.

$$R_{21} = \frac{2,75 \cdot 2}{4} [1 - 0,0136 (21 - 18)] = 1,32 \Omega.$$

¹⁾ Siehe Tabellenteil des Anhangs.

6. Strommenge, elektrische Arbeit, Leistung.

Fließt ein Strom von 1 A eine Sekunde durch eine Lösung, so beträgt diese Strommenge 1 Amperesekunde (As) oder 1 Coulomb (C). Das ist diejenige Strommenge, welche (s. Definition des Ampere) zur Abscheidung von 1,118 mg Silber erforderlich ist. Es ist dabei gleichgültig, ob 20 Coulomb als 20 Ampere 1 Sekunde oder als 1 Ampere 20 Sekunden durch das Bad geschickt werden (sofern die Stromdichte im Rahmen des Erlaubten bleibt). Zur Fällung eines Gramm-äquivalentes Silber sind danach $107,88 : 0,001118 = 96494$ Coulomb erforderlich. Da im Sinne des FARADAYSchen Gesetzes ein durch verschiedene Lösungen gehender Strom äquivalente Mengen der Zersetzungsprodukte abscheidet, sind also ganz allgemein zur Abscheidung eines Grammäquivalentes jedes beliebigen Ions 96494 Coulomb nötig. Die Galvanotechnik sucht sich auch hier eine ihr passendere Größe aus: die Amperestunde (Ah). Da $1\text{ h} = 3600\text{ s}$, gilt $96494 : 3600 = 26,8$. Ein Grammäquivalent benötigt demnach zur Abscheidung 26,8 Ah.

Man vergleicht die von 1 Ah abgeschiedenen Mengen der einzelnen Stoffe miteinander. Die entsprechenden Werte der elektrochemischen Äquivalente der gebräuchlichsten Metalle sind im Tabellenanhang zu finden.

Beispiel: Für das elektrochemische Äquivalent in g, bezogen auf 1 Ah, gilt

$$Ae = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Wertigkeit} \cdot 26,8} = \frac{\text{Grammäquivalent}}{26,8}. \quad (12)$$

Das ergibt für Silber

$$Ae = \frac{107,88}{1 \cdot 26,8} = 4,025\text{ g/Ah},$$

für Kupfer aus zweiwertiger Lösung

$$Ae = \frac{63,57}{2 \cdot 26,8} = 1,186\text{ g/Ah}.$$

Diese Werte besitzen nur dann Gültigkeit, wenn die Stromausbeute 100% beträgt.

Die Leistung N wird in Watt (W), Kilowatt (kW) oder Pferdestärken (PS) gemessen.

$$\begin{aligned} \text{Watt} &= \text{Volt} \cdot \text{Ampere} \\ 1\text{ kW} &= 1000\text{ W} = 1000\text{ V} \cdot \text{A} \\ 1\text{ PS} &= 736\text{ W} = 0,736\text{ kW} \\ 1\text{ kW} &= 1,36\text{ PS}. \end{aligned}$$

Die elektrische Arbeit A errechnet sich aus Spannung, Stromstärke und Zeit. Ihre Einheit ist das Joule oder die Wattsekunde (Ws), auch Volt-coulomb (Vc) genannt. Da diese Einheit für Vorgänge in technischem Maßstab zu klein ist, wählt man als technische Maßgröße die Kilowattstunde (kWh). Nach dieser wird der Stromverbrauch elektrolytischer Verfahren berechnet. Es gilt

$$\begin{aligned} 1\text{ Joule} &= 1\text{ Ws} = 1\text{ Vc} = \text{Volt} \cdot \text{Ampere} \cdot \text{Sekunden} \\ 1\text{ kWh} &= 1000 \cdot \text{Volt} \cdot \text{Ampere} \cdot \text{Stunden} = 36 \cdot 10^5 \cdot \text{Volt} \cdot \text{Ampere} \cdot \text{Sekunden}. \end{aligned}$$

7. Stromwärme.

In den früheren Kapiteln hatten wir gesehen, daß die elektrische Energie nicht vernichtet werden kann, sondern nur in eine andere Energieform umgewandelt wird. Schalten wir einen Widerstand in den Stromkreis, so werden dessen Drähte nach einigem Stromdurchgang warm, ja in ungünstigen Fällen fangen sie an zu glühen und brennen durch. Hier ist also elektrische Energie in Wärme umgewandelt worden. Diese Art der Umwandlung tritt mehr oder weniger überall auf. In galva-

nischen Bädern kann sie so stark werden, daß eine Kühlung des Elektrolyten erforderlich wird.

Nach dem Gesetz von JOULE berechnet sich die entwickelte Wärmemenge Q nach

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t, \quad (13)$$

d. h. sie wächst mit dem Quadrate der Stromstärke, mit dem Widerstand und der Elektrolysendauer.

Da nach dem Ohmschen Gesetz $I \cdot R = E$, kann man auch schreiben

$$Q = I \cdot E \cdot t, \quad (13a)$$

wobei I in Ampere, E in Volt und t in Sekunden gemessen wird. Q ist also Volt · Ampere · Sekunden = Wattsekunden. Es gilt folgende Umrechnung

$$\begin{aligned} 1 \text{ kcal (Kilokalorie)} &= 1000 \text{ Grammkalorien (cal)} = 0,001163 \text{ kWh} \\ &= 4184 \text{ Joule,} \\ 1 \text{ Joule (Wattsekunde)} &= 0,239 \text{ cal,} \\ 1 \text{ kWh} &= 860 \text{ kcal,} \\ 1 \text{ cal} &= 4,184 \text{ Joule.} \end{aligned}$$

Um Q also in cal auszudrücken, wäre Gleichung (13) mit 0,239 zu multiplizieren:

$$Q = 0,239 \cdot I^2 \cdot R \cdot t. \quad (13b)$$

1 kcal ist diejenige Wärmemenge, die 1000 g = 1 kg = 1 l Wasser von 14,5 auf 15,5° zu erwärmen vermag. Die spezifische Wärme (c) des Wassers ist also = 1, die der meisten galvanischen Bäder liegt in der Nähe von 1, so daß dieser Wert annäherungsweise für die meisten Bäder als gültig angesehen werden kann.

Aus den gebrachten Gleichungen geht hervor, daß die Erwärmung eines Bades bei Stromdurchgang abhängt vom Widerstand, der Stromstärke und der Elektrolysendauer, daß man jedoch mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes den einfacheren Weg der Berechnung aus Spannung, Stromstärke und Zeit wählen kann.

Ein Beispiel soll das Gesagte erläutern: Beim Betrieb eines 9-Liter-Glockenapparates für Glanzverzinkung werden Stromstärken bis 20 A bei 10 V Spannung angewendet. Die Verzinkungsdauer sei 30 Minuten = 0,5 Stunden. Danach ist die entwickelte Wärmemenge

$$Q = 20 \cdot 10 \cdot 0,5 = 100 \text{ Wattstunden} = 0,1 \text{ kWh.}$$

Da 1 kWh = 860 kcal, folgt $Q = 86 \text{ kcal}$. Diese Wärmemenge ist durch die Literzahl zu dividieren und ergibt rund 9 kcal/l. Bei Annahme einer spezifischen Wärme $c = 1$ ergibt sich eine Erwärmung des Elektrolyten um 9° in einer Charge. Es ist offensichtlich, daß hier eine gekühlte Vorratslösung vorhanden sein muß, um die Temperaturgrenze nicht zu überschreiten.

Ein weiteres Beispiel aus der Galvanoplastik: In einem sauren Kupferbad von 1000 l Inhalt soll eine Fläche von 60 dm² bei 10 A/dm² und dem Elektrodenabstand $l = 10 \text{ cm} = 1 \text{ dm}$ 2 Stunden verkupfert werden. Die Anfangstemperatur beträgt 18°. Zur Berechnung nach Gleichung (13b) ist die Kenntnis der Werte von I und R notwendig.

$$\begin{aligned} R_B &= \frac{\rho \cdot l}{F} = \frac{1,6 \cdot 1}{60} = 0,0266 \Omega. \\ I &= 10 \cdot 60 = 600 \text{ A.} \end{aligned}$$

Danach ist

$$\begin{aligned} Q &= 0,239 \cdot 360000 \cdot 0,0266 \cdot 7200 = 16478381 \text{ cal} \\ &= 16478,4 \text{ kcal/1000 l} = 16,48 \text{ kcal/l.} \end{aligned}$$

Die Erwärmung des Bades beträgt daher 16,48°; die Badtemperatur würde, beim Fehlen jeglicher Abstrahlung, von 18° auf 34,5° steigen. Das hat zur Folge, daß die erwärmten Schichten in die Höhe steigen. Da die warmen Schichten besser leiten als die kalten, wird der Niederschlag in den oberen Partien stärker werden, bei zu hohen Stromdichten sogar verbrennen, wenn nicht durch Badbewegung ein Ausgleich geschaffen wird.

8. Stromausbeute, Wirkungsgrad.

Der Begriff Stromausbeute bezeichnet denjenigen Teil des Gesamtstromes, der an einer der Elektroden in dem gewünschten Sinne wirksam ist. Alle auftretenden Nebenerscheinungen verbrauchen Strom und beeinträchtigen damit die Stromausbeute. Im galvanischen Bade wird an der Anode Metall gelöst, an der Kathode Metall abgeschieden. Dies sind die beabsichtigten Vorgänge, auf sie bezieht sich die Stromausbeute, die man dann, je nachdem, als anodische bzw. kathodische Stromausbeute präzisiert.

Die Stromausbeute wird ausgedrückt in Prozenten (%) der theoretisch erreichbaren Menge und deshalb mit p_A bzw. p_K abgekürzt. Die theoretische Menge wird vom Abscheidungs- bzw. Auflösungsäquivalent verkörpert. Beträgt z. B. das Äquivalent des Kupfers in saurer, also zweiwertiger Lösung 1,186 g/Ah und werden in Wirklichkeit nur 1,155 g anodisch gelöst, so ist

$$p_A = \frac{1,155}{1,186} = 97,4\%.$$

Oder beträgt die Zinkabscheidung in einem Glanzzinkbade statt 1,22 nur 1,17 g/Ah, so ist

$$p_K = \frac{1,17}{1,22} = 95,9\%.$$

Die kathodische Stromausbeute wird verringert z. B. durch Mitabscheidung von Wasserstoff an der Ware. Das typische Beispiel hierfür ist das Chrombad. Dort werden mehr als 80% des aufgewendeten Stromes zur Abscheidung von Wasserstoff verbraucht, und nur der Rest ist für die Chromabscheidung wirksam. Mit anderen Worten: die kathodische Stromausbeute liegt unter 20%. Also nur dieser geringe Teil des am Amperemeter angezeigten Stromes scheidet Metall ab. Dies ist bei Berechnung der Niederschlagsmenge oder -stärke zu beachten.

Die anodische Stromausbeute bezeichnet diejenige Metallmenge, die an der Anode tatsächlich in Lösung geht (dies ist der gewünschte Vorgang!), nicht aber den Anodenverlust. In manchen Bädern neigen die Anoden zur Schlamm- bildung, d. h. es findet kein vollständiger Übergang der Metallatome in Ionen statt, sondern ein Teil der Metallteilchen verliert durch Unterfressung den Zusammenhang mit der Anode und fällt als Anodenschlamm in die Lösung. Da diese Menge außer Betracht bleiben muß, weil sie für die Metallkonzentration des Bades ohne Bedeutung ist, ist es nicht statthaft, in solchen Fällen vom Gewichtsverlust der Anode auf die anodische Stromausbeute zu schließen. Der gewünschte anodische Vorgang, die Ionenbildung, kann aber unterstützt werden durch chemische Einwirkung der Badlösung auf das Anodenmetall, wie sie z. B. in sauren oder stark alkalischen Zinkbädern eintritt. In solchen Fällen ist es möglich, daß p_A einen — scheinbar unmöglichen — Wert erreicht, der über 100% liegt, also die theoretisch zu erwartende Menge übertrifft. Man sagt in solchen Fällen: die Anoden „arbeiten“ auch ohne Strom. Bleibt p_A dagegen unter 100%, so ist ein die Auflösung hemmender Einfluß vorhanden, z. B. ein Passivwerden der Anode eingetreten, oder die Anode hat sich mit einer Deckschicht aus anodisch gebildeten Stoffen ganz oder teilweise überzogen, die den Stromdurchgang hindert.

Will man aus der Stromausbeute eine Niederschlagsmenge berechnen, so muß man nach Multiplikation des Äquivalentes mit p_K durch 100 dividieren, da p_K ja ein %-Wert ist. Es ist einleuchtend, daß bei verminderter Stromausbeute ein Wert erhalten werden muß, der unter dem theoretischen Wert liegt; der Faktor muß kleiner als 1 sein. Dies wird erreicht durch Division von p_A bzw. p_K durch 100. Ist z. B. $p_K = 95\%$, so ist der Quotient $95 : 100 = 0,95$. Diesen Wert, der stets

bei Berechnungen angewendet wird, nennt man den Wirkungsgrad. Er ist im Idealfalle = 1, entsprechend einer Stromausbeute von 100%. Der Wirkungsgrad trägt das Zeichen η und ist eine unbenannte Zahl. Er errechnet sich nach dem oben Gesagten aus

$$\eta_A = \frac{p_A}{100}; \quad \eta_K = \frac{p_K}{100}. \quad (14)$$

Für die Aufrechterhaltung des Metallgehaltes in einem Bade ist es ohne Bedeutung, ob p_A und p_K hohe oder niedere absolute Werte haben. Wichtig allein ist, daß nach Möglichkeit $p_A = p_K$ ist, d. h., daß anodisch soviel Metallionen gebildet werden, wie kathodisch zur Entladung gelangen. Nur dann bleibt der Metallgehalt konstant (abgesehen vom Herausschleppen mit der Ware), und bedarf keiner Verstärkung mit Metallsalzen bzw. im umgekehrten Falle keiner Verdünnung des Elektrolyten.

Man kennzeichnet diese Bilanz wieder mit dem Wirkungsgrad. Ein Bad besitzt — als Idealzustand — den Wirkungsgrad $\eta_B = 1$, wenn seine anodische und kathodische Stromausbeute gleich sind, wenn also $p_A = p_K$ bzw. $\eta_A = \eta_K$. Es gilt demnach

$$\eta_B = \frac{p_A}{p_K} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\eta_A}{\eta_K}. \quad (15)$$

Beispiel: $p_A = 95\%$; $p_K = 98,5\%$.

$$\eta_B = \frac{95}{98,5} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{0,95}{0,985} = 0,9644.$$

Das Bad wird an Metall verarmen, da sein Wirkungsgrad unter 1 liegt.

Ist p_A größer als p_K , d. h. geht mehr Metall in Lösung als abgeschieden wird, so wird η_B größer als 1.

Beispiel: $p_A = 100\%$; $p_K = 98,5\%$.

$$\eta_B = \frac{100}{98,5} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{1}{0,985} = 1,015.$$

Bei Durchrechnung einiger elektrolytischer Vorgänge werden wir hierauf nochmals zurückkommen.

Die Beeinflussung der Stromausbeute durch die Arbeitsbedingungen ist verschieden und bei den einzelnen Metallen besprochen. Im allgemeinen steigt die Stromausbeute mit steigender Temperatur, sinkt dagegen mit steigender Stromdichte. Ausschlaggebend ist die Zusammensetzung des Elektrolyten.

Zur Messung der Stromausbeute elektrolysiert man den betreffenden Elektrolyten in einem Versuchsbade und wägt Anode und Kathode vor und nach der Elektrolyse, wobei das über die anodische Stromausbeute oben Gesagte zu beachten ist. Da aus der vom Amperemeter angezeigten Stromstärke und der Zeit die durch das Bad gehende Strommenge nicht genau genug zu errechnen ist, bedient man sich hierzu eines sog. Coulometers. Seine Anwendung beruht auf dem erwähnten Gesetz von FARADAY, daß ein durch verschiedene Lösungen gehender Strom äquivalente Mengen der in den Lösungen vorhandenen Stoffe abscheidet. Denkt man sich z. B. eine Silberlösung und eine Kupferlösung hintereinandergeschaltet, so daß der Strom erst die eine, dann die andere durchfließt, so wird ein Strom, der im Silberbade ein Grammäquivalent = 107,88 g Ag abscheidet, im (sauren) Kupferbade $\frac{63,57}{2} = 31,78$ g Cu niederschlagen, vorausgesetzt, daß die Stromausbeute in beiden Lösungen 100% beträgt.

Schaltet man also in den Stromkreis des Versuchsbades ein saures Kupferbad, das diese Bedingung erfüllt, und wägt die Kathode dieses Bades vor und nach dem

Stromdurchgang, so kann man aus der Gewichtszunahme die Strommenge genau berechnen.

Beispiel: Es soll der Kathodenwirkungsgrad eines sauren Zinkbades festgestellt werden. Man beschickt das Versuchsgefäß mit dem zu untersuchenden Elektrolyten und legt die Anoden- und Kathodenbleche bereit. Dann schaltet man in den Stromkreis ein Kupfercoulometer. Dieses besteht aus einer Glaswanne und zwei Kupferelektroden, die in eine Speziallösung eintauchen, welche eine Stromausbeute von 100% besitzt. Vorgeschlagen wurden für diesen Zweck Lösungen von

	Kupfervitriol	150 g
	Schwefelsäure	50 g
	Alkohol	50 g
	Wasser	1000 g
oder	Kupfervitriol	125 g/l
	Schwefelsäure	50 g/l.

Während des Stromdurchganges kontrolliert man die Zeit, um nachträglich die Stromdichte berechnen zu können. Stellt man im Coulometer eine Gewichtszunahme der Kathode von 3,558 g fest, so beträgt die Strommenge

$$\frac{3,558}{1,186} = 3,0 \text{ Ah,}$$

sie wird berechnet aus der abgeschiedenen Kupfermenge und dem elektrochemischen Äquivalent des Kupfers in zweiwertiger Lösung. Wurde im Zinkbad eine Abscheidung von 3,45 g festgestellt, so muß man diese Zahl durch die Anzahl der aufgewendeten Ah dividieren, um das „praktische Abscheidungsäquivalent“ zu errechnen. $3,45 : 3,0 = 1,15 \text{ g/Ah}$. Da das theoretische Äquivalent des Zinks $1,22 \text{ g/Ah}$ beträgt, ist der gesuchte Wirkungsgrad

$$\eta_K = \frac{1,15}{1,22} = 0,943;$$

die prozentuale Stromausbeute p_K ist demnach 94,3%.

Wie T. W. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD¹⁾ nachwiesen, besitzt das Kupfercoulometer theoretische Schwächen, die nie ganz zu beseitigen sind. Genauer ist das Silbercoulometer. Trotzdem reicht die Genauigkeit des Kupfercoulometers für die hier in Frage kommenden Untersuchungen völlig aus. Nähere Einzelheiten über diese Messungen bringen die elektrochemischen Lehr- und Praktikumsbücher²⁾.

IV. Die Elektrolyse.

1. Der Elektrolyt, Ionen, Dissoziation.

Jeder gelöste Stoff ist nur zu einem Teil in Form seines Moleküls in der Lösung vorhanden. Der — je nach Art des Stoffes — größere oder kleinere Teil seiner Moleküle ist gespalten in zwei Teilchengruppen, die Ionen genannt werden. Die Größe dieser Teilchen ist gleich der der entsprechenden Atome, sie sind von diesen jedoch dadurch verschieden, daß sie elektrisch geladen sind, wie bereits erklärt wurde. Die Teilung des elektrisch neutralen Moleküls erfolgt nach neuerer Anschauung so, daß das Metallatom eines oder mehrere seiner Elektronen an das andere Atom oder Radikal abgibt. Dadurch verliert es eine oder mehrere negative Ladungen, wird also positiv, während das zweite Atom eine negative Ladung zuerhält. Ein Atom oder Radikal (eine Atomgruppe, jedoch kein selbständiges Molekül) kann nun so viele positive oder negative Ladungen aufnehmen, wie seiner Wertigkeit entsprechen. Man bezeichnet die Ionen im Gegensatz zu den Atomen

¹⁾ T. W. RICHARDS, E. COLLINS u. G. W. HEIMROD: Z. phys. Chem. 32 (1900) S. 321/47.

²⁾ Z. B. W. A. ROTH: Physikalisch-chemische Übungen (SV.).

zwar mit dem gleichen Symbol, setzt aber die Anzahl der Ladungen in Punkten bei positiven Ionen oder Strichen bei negativen Ionen dazu.



(SO_4 ist ein Radikal oder Rest, in diesem Falle Säurerest, während OH als Hydroxylrest bezeichnet wird).

Wir erhalten aus Metall- und Wasserstoffatomen positive oder Kationen, während sämtliche anderen Stoffe negative oder Anionen bilden. Diese Namen stammen aus dem Griechischen und bedeuten „hinabwandernd“ und „hin aufwandernd“. Sie passen gut zu dem Vergleich der Elektrizität mit dem Wasserstrom. Die positiven Ionen wandern mit dem Strome (hinab) zur Kathode, dem negativen Pol, während sich die negativ geladenen Anionen gegen den Strom (hin auf) nach der Anode zu bewegen. Der Zerfall der Moleküle in Ionen wird elektrolytische Dissoziation genannt. Der Grad, bis zu welchem die Moleküle dissoziiert sind, heißt Dissoziationsgrad α , er wird nach Art des Wirkungsgrades als Dezimalzahl angegeben.

Ist $\alpha = 0,943$, so bedeutet das, daß 94,3% der vorhandenen Moleküle gleicher Art in ihre Ionen gespalten sind.

Da der Stromtransport mit Hilfe der Ionen vor sich geht, hängt er ab von der Anzahl der vorhandenen Ionen, also vom Dissoziationsgrad. Bei der Metallabscheidung besteht die Abhängigkeit von der Nachlieferung von Metallionen. Die einfachen Salze sind wesentlich stärker dissoziiert als die Komplexsalze. Die folgenden Beispiele sollen die Verschiedenartigkeit der Dissoziation einiger Lösungen zeigen:

α ist für

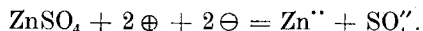
n/10 Salpetersäure	0,92	n/10 Kalilauge	0,89
„ Salzsäure	0,91	„ Natronlauge	0,84
„ Schwefelsäure	0,58	„ Ammoniak	0,013
„ Essigsäure	0,013	„ Natriumsulfat	0,69
„ Borsäure	0,0001	„ Natriumchlorid	0,84
		„ Zinksulfat	0,39

Wie aus den Beispielen ersichtlich, sind die „starken“ Säuren und Basen stark dissoziiert.

Der Dissoziationsgrad hängt hauptsächlich ab von der Art des Stoffes. Er wird außerdem beeinflusst von äußeren Bedingungen. So nimmt er zu mit steigender Verdünnung und sinkt mit steigender Temperatur.

2. Die einfachen Vorgänge an den Elektroden.

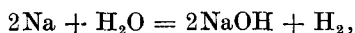
Um uns den Vorgang der Elektrolyse klar zu machen, bedienen wir uns am besten eines Beispiels: Im Elektrolysiergefäß befinde sich eine Lösung von Zinksulfat zwischen zwei Elektroden, von denen die Anode aus Zink, die Kathode aus Eisen bestehen soll. Nach dem oben Gesagten ist das ZnSO_4 zu einem Teil gespalten in positive Zinkionen und negative Sulfationen



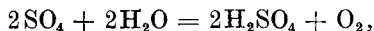
Wie wir ebenfalls wissen, wandert beim Durchleiten von Strom das Zn^{++} zur Kathode, wo es seine Ladungen abgibt und als Metall ausgeschieden wird, während sich das SO_4^{--} an die Anode begibt, dort ebenfalls seine Ladungen abgibt, dabei aber gleichzeitig Metall auflöst, mit dem es sich wieder zu Zinksulfat verbindet. Theoretisch, also bei völlig ungestörtem und vor allem vollständigen Ablauf wird

das abgeschiedene Zink restlos aus der Anode ergänzt, ein Zusatz von Metallsalz müßte demnach überflüssig sein. Das ist nur dort der Fall, wo der Angriff auf die Anoden nicht nur durch den elektrischen Strom, sondern außerdem chemisch durch einen entsprechend zusammengesetzten Elektrolyten stattfindet, so daß die anodische Stromausbeute — wenn man so sagen darf — 100% überschreitet. Denn selbst wenn anodische und kathodische Stromausbeute gleich sind, geht ein Teil des gelösten Metalls durch Herausschleppen mit der Ware verloren.

Von dem eben geschilderten Fall zu unterscheiden ist eine Elektrolyse, bei welcher 1. sich die Anode nicht löst, 2. an der Kathode kein Metall abgeschieden wird. Zur Veranschaulichung diene das Beispiel der Elektrolyse von Natriumsulfatlösung (Na_2SO_4) zwischen Platinelektroden. Die Zersetzung erfolgt analog der des Zinksulfats. Das Na^+ geht an die Kathode und gibt dort seine Ladung ab. Das verbleibende Natriummetailatom ist jedoch in Wasser nicht beständig, sondern setzt sich sofort mit diesem um nach der Gleichung



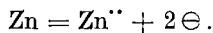
es bildet also Natronlauge, während der Wasserstoff entweicht. An der Anode wird, wie oben, SO_4^{--} entladen, der zurückbleibende Schwefelsäurerest kann aber, da Platin unlöslich ist, sich mit keinem Metall zu Salz verbinden, er setzt sich deshalb ebenfalls mit dem Wasser um nach



wobei Sauerstoff frei wird. Trennt man beide Lösungen durch eine Tonzelle (Diaphragma), die wohl den Strom durchläßt, aber ein Vermischen der Flüssigkeiten (Anolyt und Katolyt) verhindert, so kann man mit Lackmus nachweisen, daß die ursprünglich neutrale Lösung im Anodenraum sauer, im Kathodenraum dagegen alkalisch geworden ist. Die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff auf die beschriebene Weise nennt man einen sekundären Vorgang, da sie erst durch die chemische Wirkung der primär ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte (Na^+ und SO_4^{--}) erfolgt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Ionen nicht alle gleichschnell von Elektrode zu Elektrode wandern, sondern daß jedes Ion eine ihm eigentümliche Wanderungsgeschwindigkeit besitzt. Diese ist am größten bei den Ionen des Wassers, also dem H^+ - und OH^- -Ion.

3. Potential.

Im Sinne der NERNSTschen Theorie bildet sich beim Eintauchen eines Metalls in eine Lösung eine sog. elektrische Doppelschicht aus, die auf folgende Weise zustande kommt: Das Metall, z. B. Zink, hat das Bestreben, sich in der Flüssigkeit aufzulösen, also Ionen in die Lösung zu schicken. Diese Ionen sind positiv geladen, demgemäß läßt sich das Metall negativ auf.



Bei den sog. edlen Metallen, z. B. Kupfer, tritt das Umgekehrte ein: es scheiden sich Ionen auf dem Metall ab, dieses wird dadurch positiv aufgeladen (Abb. 3).

Das Inlösengehen findet dann mehr oder weniger bald ein Ende, da die in Lösung befindlichen Ionen ihrerseits das Bestreben zeigen, sich auszuscheiden. Sie üben dabei einen bestimmten Druck, den osmotischen Druck, aus, der begreiflicherweise mit steigender Zahl der Ionen wächst. In dem Augenblick, wo der osmotische Druck die Größe des Lösungsdruckes erreicht, tritt ein Gleichgewichtszustand ein: die Ladungen an der Grenzfläche Metall/Lösung kommen zur Ruhe und bilden die erwähnte elektrische Doppelschicht.

Im Zustand des Gleichgewichtes, der Ruhe, ist eine Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung naturgemäß nicht vorhanden, das Metall hat in diesem Zustand das absolute Potential Null. Vor dem Ausgleich oder bei Störung des Gleichgewichtes nimmt das Potential nach der NERNSTschen Formel

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p} \quad (16)$$

einen bestimmten Wert an, der für jedes Metall charakteristisch ist, wenn man die Bedingungen genau festlegt. In der Formel bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, n die Wertigkeit der Ionen, F das elektrochemische Äquivalent = 96494 Coulomb, P den Lösungsdruck und p den osmotischen Druck. Die Ableitung der Gleichung an dieser Stelle würde zu weit führen; sie ist in jedem Lehrbuch der physikalischen Chemie zu finden. Setzt man in der Gleichung für p stets den osmotischen Druck einer Lösung, welche die Ionen des Metalls in einer Konzentration von 1 Grammäquivalent im Liter enthält, so werden die Werte der Potentiale in ihrer Größe nur mehr durch den Lösungsdruck des Metalls bestimmt, wobei die Wertigkeit des in Lösung befindlichen Ions eine Rolle spielt.

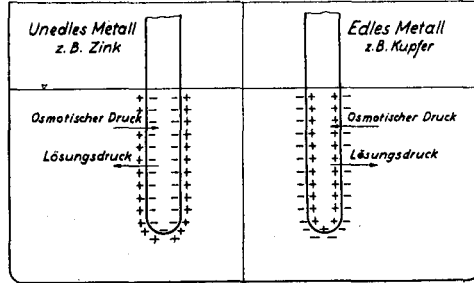
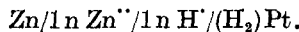


Abb. 3.

Man vergleicht nicht die absoluten Potentiale, sondern bezieht auf die Wasserstoffelektrode, d. h. man setzt das Potential einer mit Wasserstoff von Atmosphärendruck umspülten platinieren Platinelektrode, welche in eine an H-Ionen 1-normale Lösung taucht, gleich Null. Man kann die Potentiale auch direkt messen, indem man eine galvanische Kette aus den beiden Halbelementen zusammenstellt, ausgedrückt durch



Man erhält dann Werte, die teils ein positives, teils ein negatives Vorzeichen tragen. Ordnet man die Werte in der Weise, daß man mit dem am stärksten negativen Wert beginnt und bis ± 0 , also bis zum Wasserstoff geht, dort mit dem am wenigsten positiven Wert fortfährt und bei dem am stärksten positiven Wert schließt, so erhält man die Spannungsreihe der Metalle. Die so geordneten Potentiale nennt man Einzel-, Normal- oder Gleichgewichtspotentiale.

Aus der NERNSTschen Formel geht hervor, daß eine Änderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz, also um das Zehnfache beispielsweise für ein einwertiges Metall nur eine Potentialänderung von 0,058 V zur Folge hat. In Lösungen ihrer Komplexsalze, in denen die Metallionenkonzentration meist außerordentlich gering ist, zeigen die Metalle in Übereinstimmung mit der genannten Gleichung unedlere Potentiale als gegenüber den Lösungen ihrer einfachen Salze.

Wichtig für die Galvanotechnik ist auch der Lösungsdruck der einzelnen Metalle, die als Kathodenmaterial Verwendung finden. Infolge des Fehlens gleichartiger Ionen in der Lösung und damit eines nennenswerten osmotischen Druckes ist der Lösungsdruck im Sinne der NERNSTschen Formel besonders groß. Dieses starke Potential muß, wie wir noch sehen werden, überwunden werden, um die Abscheidung eines anderen Metalls zu ermöglichen.

4. Die Spannungsreihe der Metalle.

Die auf die beschriebene Weise erhaltene Spannungsreihe zeigt für die hauptsächlichsten Metalle folgendes Aussehen¹⁾:

Natrium/Na ⁺	- 2,71	Blei/Pb ²⁺	- 0,13
Magnesium/Mg ²⁺	- 2,35	Wasserstoff/H ⁺	± 0,00
Mangan/Mn ²⁺	- 1,1	Antimon/Sb ³⁺	+ 0,2
Zink/Zn ²⁺	- 0,76	Wismut/Bi ³⁺	+ 0,28
Chrom/Cr ³⁺	- 0,509	Arsen/As ³⁺	+ 0,3
Eisen/Fe ²⁺	- 0,44	Kupfer/Cu ²⁺	+ 0,345
Cadmium/Cd ²⁺	- 0,40	Quecksilber/Hg ²⁺	+ 0,793
Indium/In ³⁺	- 0,337	Silber/Ag ⁺	+ 0,808
Thallium/Tl ⁺	- 0,336	Platin/Pt ⁴⁺	+ 0,9
Kobalt/Co ²⁺	- 0,255	Gold/Au ³⁺	+ 1,38
Nickel/Ni ²⁺	- 0,250	Gold/Au ⁺	+ 1,50
Zinn/Sn ²⁺	- 0,14		

Die angegebenen Werte bedeuten, wie bereits erwähnt, das Potential, welches das Metall gegenüber der 1-normalen Lösung der angeführten Ionenart aufweist, gemessen gegen die Wasserstoffelektrode.

5. Praktische Anwendungen der Potentialunterschiede.

a) Das galvanische Element. Bringt man in eine beliebige Lösung, z. B. Natriumsulfatlösung, zwei Elektroden aus verschiedenen Metallen, so zeigt jede der beiden ein bestimmtes Potential gegen die Lösung. Verbindet man nun beide außerhalb der Lösung leitend durch einen Draht, so geht das Metall mit dem negativeren Potential, also dem größeren Lösungsdruck, in Lösung, während an dem edleren Metall Ionen entladen werden. Durch den Draht fließt dann ein Strom vom edleren Metall zum unedleren zurück. Im vorliegenden Falle ist dieser Strom äußerst gering. Verbindet man dagegen zwei Halbelemente miteinander, deren Potentialdifferenz genügend groß ist, so wird ein verhältnismäßig starker und anhaltender Strom geliefert, der für eine seiner Stärke angemessene Arbeit verwendet werden kann.

Man nennt eine solche Stromquelle ein galvanisches Element. Das klassische Beispiel hierfür ist das DANIELL-Element, zusammengesetzt aus Zink in Zinksulfatlösung und Kupfer in Kupfersulfatlösung, beide getrennt durch ein Diaphragma, welches ein Vermischen der Lösungen verhindert, den Stromdurchgang aber nicht beeinträchtigt. Elemente mit nur einer Flüssigkeit sind die als Stromquellen ebenfalls gebräuchlichen Cupronelemente und Bleiakkumulatoren.

b) Sudverfahren und Zementation. Die Spannungsreihe gibt uns einen Überblick über den Lösungsdruck der einzelnen Metalle, der um so größer ist, je negativer das Potential. Ein Metall mit einem hohen Lösungsdruck kann aber ein anderes Metall mit einem niederen Lösungsdruck aus seiner Lösung verdrängen, zur Abscheidung zwingen, wobei es selbst Ionen in die Lösung schickt. Da man die zum Wasserstoff positiven Metalle als edel, die negativen als unedel bezeichnet, gilt allgemein, daß jedes Metall alle edleren, in der Spannungsreihe unter ihm stehenden Metalle aus ihren Lösungen verdrängen kann. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das Eintauchen eines eisernen Nagels in Kupfersulfatlösung, wobei sich der Nagel im Sinne der oben beschriebenen Wechselwirkung mit Kupfer überzieht. Dieser „Ladungsaustausch“ wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht.



¹⁾ Die Werte sind größtenteils dem Chemiker-Taschenbuch 1940 (SV.) Teil III, S. 525 entnommen.

Die Ladungen gehen also vom Kupfer auf das Eisen über. Es ist wichtig für das Verständnis der Sudverfahren zu beachten, daß stets Grundmetall in Lösung geht. Die Wechselwirkung kann nur so lange fortschreiten, als dies möglich ist, mit anderen Worten, bis die ganze Oberfläche mit einer (hauchdünnen) Schicht des edleren Überzugsmetalls bedeckt ist.

Man kann den Vorgang dadurch beschleunigen, daß man kleine Stücke eines unedlen Metalls in der Lösung in leitende Verbindung, also Kontakt, mit dem zu überziehenden Warenteil bringt. Neben der Sud- und Kontaktgalvanisierung macht man von den Potentialunterschieden Gebrauch beim Abscheiden von Metallen zwecks Reinigung der Lösung oder Gewinnung des Metalls, dem sog. „Zementieren“. Als Beispiele seien die Ausfällung von kupferhaltigen Beizwässern mit Eisenabfällen oder das Ausfällen von Gold und Silber aus gebrauchten Bädern mit Zinkstaub angeführt.

c) **Korrosionsschutz.** Die Verschiedenheit des Lösungsdruckes gibt auch die Erklärung für die unterschiedliche Eignung der einzelnen Metalle, ein anderes vor Korrosion zu schützen. In erster Linie kommt meist ein Schutz des Eisens als des verbreitetsten und der Korrosionsgefahr am meisten ausgesetzten metallischen Werkstoffes in Betracht. Zur Beurteilung ist wieder die Spannungsreihe heranzuziehen. Alle Metalle, die über dem Eisen stehen, sind unedler als dieses, die darunter stehenden edler. Im Falle des Cadmiums besteht noch keine absolute Klarheit. Seine Potentialdifferenz zum Eisen ist so gering, daß es weder merkbar edler noch unedler ist. Es sind beide Möglichkeiten durch Versuche bestätigt worden. Wir rechnen es hier zu den unedleren Metallen.

Korrosion des mit einem anderen Metall überzogenen Eisens kann dann eintreten, wenn der Überzug entweder nicht dicht genug abgeschieden wurde, also z. B. Poren aufweist, oder wenn er beschädigt wird. An dieser Stelle ist es dem angreifenden Stoff, meist der Luftfeuchtigkeit mit gelöster Kohlensäure, Regenwasser o. a. möglich, bis zum Eisen vorzudringen. Er steht dabei in Berührung sowohl mit dem Eisen als auch mit dem jeweiligen Überzugsmetall, bildet also mit beiden eine galvanische Kette, ein Lokalelement

Eisen/Lösungsmittel/Überzugsmetall.

In dieser Kette wird das jeweils unedlere Metall in Lösung gehen, Lösungselektrode werden, während ein Angriff auf das edlere Metall, die Abscheidungselektrode, solange nicht stattfindet, als die Kette noch vollständig, d. h. als noch unedleres Metall in der Nähe ist.

Besteht der Überzug aus einem edleren Metall als Eisen, z. B. Nickel oder Kupfer, so wird im Sinne des Gesagten Eisen zur Lösungselektrode. Demnach sind Nickel, Kupfer, Zinn und die anderen edleren Metalle nicht in der Lage, das Eisen elektrochemisch vor dem Rosten zu schützen. Sie müssen, um den gewünschten Schutz gewährleisten zu können, in so starker und dichter Schicht abgeschieden werden, daß ein Durchtreten des Korrosionsmittels zum Eisen rein mechanisch verhindert wird. Über die hierfür erforderliche Schichtstärke ist bei Besprechung der einzelnen Metalle Näheres gesagt.

Entgegengesetzt verhalten sich Zink und Cadmium, die unedler sind als das Eisen und dieses deshalb so lange vor dem Angriff des Korrosionsmittels schützen, als noch Überzugsmetall in der Nähe ist. Dabei kann die freigelegte Fläche, besonders beim Zink, verhältnismäßig groß sein (Fernwirkung), ohne daß die Schutzwirkung beeinträchtigt wird. Die Schichtstärke läßt sich bei den unedleren Metallen niedriger halten, da auf einen hermetischen Abschluß nicht geachtet zu werden braucht, wenn auch selbstverständlich durch Auflegen einer dickeren Schicht das Eintreten der Korrosion noch weiter hinausgezögert werden kann.

6. Zersetzungsspannung, Badspannung.

Wir hatten gesehen, daß jedes Metall ein charakteristisches Eigenpotential besitzt, welches den Potentialsprung vom Metall in die Lösung kennzeichnet. Wollen wir nun eine Lösung durch Elektrolyse zersetzen, so schicken wir den Strom durch die eine Elektrode in das Bad hinein, also vom Metall in die Lösung; auf der anderen Seite springt der Strom aus der Lösung in das Metall. In diesem Fall ist deshalb das Vorzeichen zu ändern, was bei Berechnungen zu beachten ist.

Beim Kombinieren von zwei Einzelvorgängen setzt sich das Gesamtpotential aus den Einzelpotentialen zusammen, die man zu diesem Zwecke voneinander abziehen muß. Man erhält damit das Gleichgewichtspotential des Vorganges oder die „Ruhezersetzungsspannung“ bei der Stromdichte Null. Diese Spannung muß mindestens aufgewendet werden, wenn der Vorgang in Gang gebracht und gehalten werden soll, wobei die Überspannung zunächst außer Betracht bleiben soll.

Die Badspannung besteht nicht nur aus der Zersetzungsspannung, sondern es treten noch einige andere Faktoren hinzu. Außer der noch besonders zu besprechenden Polarisierung gehört dazu der Spannungsverlust im Bade sowie der im Diaphragma, falls mit zwei durch Diaphragma getrennten Elektrodenräumen gearbeitet wird.

Der Spannungsverlust im Bade ist nach Gleichung (4) S. 11 und (9) S. 14 zu berechnen aus dem Widerstand des Bades, abhängig von Elektrodenentfernung und Badquerschnitt, sowie der Stromstärke. Daraus geht hervor, daß dieser Faktor mit steigender Stromdichte ebenfalls größer wird.

Der Widerstand und damit der Spannungsverlust im Diaphragma unterliegt der gleichen Gesetzmäßigkeit, wie jeder andere Widerstand bzw. jeder andere Spannungsverlust. Seine Berechnung ist jedoch nicht ganz so einfach, da nicht die dem Auge sichtbaren Größen, Fläche und Dicke, zur Berechnung benutzt werden können. Wirksam ist in einem Diaphragma nur der vom Elektrolyten erfüllte Raum, also die Poren und Kanäle, die möglichst lang und eng sein sollen und demgemäß einen hohen Widerstand besitzen. Nach FOERSTER¹⁾ rechnet man für l der Widerstandsformel die doppelte Dicke, da die Kanäle ja nicht beide Seiten des Diaphragmas senkrecht verbinden. F kennzeichnet andererseits nur den Anteil der Fläche, der — als Eigentümlichkeit des betreffenden Stoffes — für die Poren anzusetzen ist: Man bestimmt durch geeignete Versuche das Porenvolumen v , welches meist in der Größenordnung von 20–35% des scheinbaren Volumens des Diaphragmas liegt. Den gleichen prozentualen Anteil hat man bei Berechnung der Oberfläche F einzusetzen.

Ist l die Dicke des Diaphragmas in dm und F seine (scheinbare) Fläche in dm², so errechnet sich der Widerstand

$$R_D = \frac{\varrho \cdot 2l \cdot 100}{F \cdot v}, \quad (17)$$

worin ϱ den spezifischen Widerstand der die Poren erfüllenden Lösung und v das Porenvolumen bedeutet.

Dann ist der Spannungsverlust

$$E_D = I \cdot R_D = I \cdot \frac{\varrho \cdot 2l \cdot 100}{F \cdot v}. \quad (17a)$$

Daß dieser Spannungsverlust beachtliche Werte annehmen kann, zeigt folgendes Beispiel: Eine Lösung, deren spezifischer Widerstand $\varrho = 3 \Omega \cdot \text{dm}$, soll in einem Bade mit Diaphragma von 1 cm Dicke und 25 dm² Fläche bei $i = 2 \text{ A/dm}^2$ elektrolysiert werden; v sei 25%. Danach ist

$$E = \frac{50 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 100}{25 \cdot 25} = 4,8 \text{ V.}$$

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 98/9.

Diese Spannung muß zusätzlich zur normalen Badspannung aufgewendet werden, um die Elektrolyse in Gang zu halten.

Die Verhältnisse werden veranschaulicht durch Abb. 4, die der Arbeit von W. BLUM und G. W. VINAL¹⁾ entnommen ist. Die Autoren beschreiben darin die Vorschläge der American Standards Association für die Definition der verschiedenen Potentialarten. Man sieht aus der Abbildung, daß sich die Badspannung, eingezeichnet bei 2 A/dm^2 , zusammensetzt aus dem Gleichgewichtspotential, den zwei Potentialsprüngen, die den Spannungsverlust im Bade ergeben (den Ohmschen Widerstand eingerechnet), sowie der anodischen und kathodischen Polarisation.

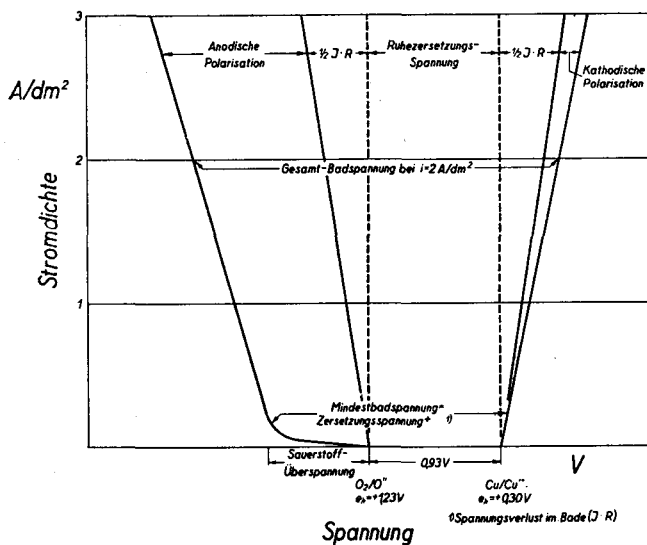


Abb. 4.

Die anodische Polarisation ist im Schaubild besonders hoch, da es sich um die Elektrolyse von Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösung bei Verwendung einer Bleianode handelt. Ein Diaphragma kam nicht zur Anwendung, deshalb ist ein Spannungsverlust im Diaphragma nicht berücksichtigt.

7. Die Stromdichtepotentialkurven.

Wie wir sahen, ändert sich das Kathodenpotential bei Verschiebung der Ionenkonzentration nur wenig, da diese nur als $\ln p$ in die NERNSTSche Gleichung eingeht. Man muß also schon ganz bedeutende Veränderungen der Ionenkonzentration vornehmen, um eine meßbare Änderung des Kathodenpotentials herbeizuführen. Die bei der Steigerung der Stromdichte auftretende Verdünnung der Kathodenschicht mit der dadurch bedingten geringfügigen Verminderung der Ionenkonzentration wird das Kathodenpotential demnach nur unbedeutend erhöhen. Trägt man die Werte für die Stromdichte gegen das Kathodenpotential so in einem Koordinatensystem auf, daß die Ordinate (senkrechte Koordinate) die Stromdichte, die Abszisse (horizontale Koordinate) das Kathodenpotential wiedergibt, so erhält man steile Kurven, die sogenannten Stromdichtepotentialkurven. Ihr Ausgangspunkt auf der Abszisse ist das Gleichgewichtspotential des betreffenden Metalls, ihr weiterer

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 359/67.

Verlauf mit steigender Stromdichte wird von Elektrolytzusammensetzung, Temperatur, Polarisation und anderen Faktoren bestimmt. Der Einfluß der Stromdichte auf das Abscheidungspotential ist aus diesen Kurven deutlich zu erkennen. Ihr besonderer Wert für die Praxis liegt darin, daß sich an Hand dieser Kurven über das Verhalten der Lösung bei der Elektrolyse bestimmte Aussagen machen lassen, z. B. ob sich eine Legierung abscheiden läßt und unter welchen Bedingungen, oder welches Streuvermögen man von einem bestimmten Bade zu erwarten hat.

Betrachten wir beispielsweise die Kurven dreier Metalle in Abb. 5. Die Punkte A, B und C geben die Gleichgewichtspotentiale der Metalle an, die Stromdichte ist dabei gleich Null. Das Metall A ist das edelste, C das unedelste der drei Metalle.

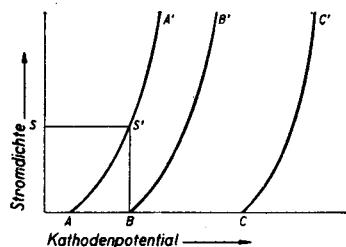
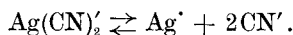


Abb. 5.

Enthält die Lösung Ionen aller drei Metalle in der dem Potential entsprechenden Konzentration, so ist eine gleichzeitige Abscheidung von zweien der untersuchten Metalle nur dann möglich, wenn die beiden Kurven nahe beieinander liegen, d. h. wenn die Eigenpotentiale nur wenig voneinander abweichen. Ziehen wir durch B eine Parallele zur Ordinate, so schneidet sie A A' in S', eine Parallele durch diesen Punkt S' zu S gibt die Stromdichte, unterhalb welcher nur das Metall A abgeschieden wird. Bei der Stromdichte S wird bereits B in gewissen Mengen mit abgeschieden, C dagegen

nicht. Vermindern wir die Ionenkonzentration eines Metalls in der Lösung, so wird das Metall unedler, die Kurve also im Bilde nach rechts verschoben. Dieses Kunstgriffes bedient man sich, um die Kurven zweier Metalle einander zu nähern, um also ihre gleichzeitige Abscheidung zu ermöglichen.

Die Verminderung der Ionenkonzentration kann in der Weise erfolgen, daß man das Kation in einen Komplex überführt. Versetzt man z. B. eine Silbernitratlösung mit Cyankalium, so entsteht das komplexe Anion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, welches nur zu einem kleinen Teil in seine Ionen zerfällt im Sinne des Gleichgewichtes



Da das Ionenprodukt konstant ist, läßt sich durch Zugabe von weiteren Cyanid-Ionen (in Form von Cyankalium) die Dissoziation zurückdrängen, die Silberkonzentration wird also immer geringer, die Kurve rückt immer weiter nach rechts.

8. Polarisation.

Unter Polarisation versteht man jede Veränderung des Potentials einer Elektrode während der Elektrolyse, und zwar in der Weise, daß das Anodenpotential stets edler, das Kathodenpotential dagegen stets unedler wird als das zugehörige Gleichgewichtspotential. BLUM und VINAL¹⁾ formulieren weiter: die Polarisation ist gleich der Differenz zwischen dem (statischen) Gleichgewichtspotential der Reaktion und dem dynamischen Potential bei Stromdurchgang.

Die Ursachen dieser Veränderung können verschieden sein. So unterscheidet man vorwiegend zwei Arten, Konzentrationspolarisation und chemische Polarisation.

Die Konzentrationspolarisation entsteht aus der Verarmung der Kathodenschicht an Metall bzw. einer Anreicherung der Anodenschicht an frisch gebildeten Metallionen. Sie vermag den Verlauf der Stromdichtepotentialkurven nur geringfügig zu beeinflussen.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 359/67.

Weit mehr prägt sich die chemische Polarisation im Verlauf der Kurven aus. Diese Art von Polarisation liegt z. B. in dem oben beschriebenen Zerfall des Silbercyanokomplexes vor, wo die Nachlieferung der Ionen infolge einer langsam ablaufenden chemischen Reaktion mit starker Verzögerung vor sich geht. Ebenso gehört hierher die Bildung anodischer Sperrschichten.

Im Abschnitt „Streuung“ werden wir sehen, welchen Einfluß die Polarisation auf diese für die Galvanotechnik besonders wichtige Eigenschaft des Elektrolyten ausübt. Allgemein kann man sagen, daß ein Bad mit hoher kathodischer Polarisation auch gut streut. Da die Stromdichtepotentialkurve bei hoher Polarisation flacher verläuft — ihr Neigungswinkel gegen die Ordinate größer wird —, kann man also aus dem Kurvenverlauf gewisse Rückschlüsse auf das Streuvermögen des Bades ziehen.

Der Polarisation entgegen wirken die sog. Depolarisatoren, das sind vor allem Temperaturerhöhung, Badbewegung und chemische Stoffe, die das Gleichgewicht an den Elektroden aufrecht erhalten. In Abb. 6, welche dem Buche von FOERSTER¹⁾ entnommen ist, tritt der Einfluß der Temperatur auf die Polarisation einiger cyanidischer Lösungen deutlich hervor.

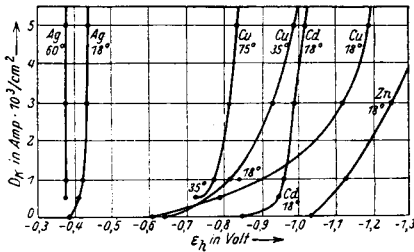


Abb. 6.

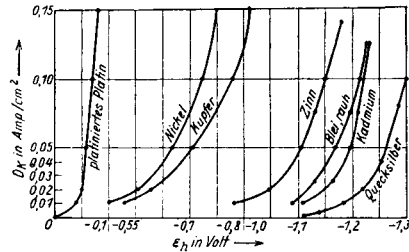


Abb. 7.

9. Wasserstoffabscheidung und Überspannung.

Die Abscheidung des Wasserstoffs verläuft analog der des „zweiten Metalls“ dann, wenn die Stromdichtepotentialkurven beider Stoffe nahe beieinander liegen. Es muß das für die Abscheidung des Wasserstoffs notwendige Potential gleich oder geringer sein als das für die Metallabscheidung erforderliche. Dieses Potential des Wasserstoffs wird entscheidend beeinflusst von der Natur des Kathodenmetalls. Während die Abscheidung an mattplatinisiertem Platin fast theoretisch vor sich geht, beanspruchen alle anderen Metalle die Aufwendung einer Überspannung, die erklärt wird mit der Schwierigkeit der entladenen Gasteilchen, zu Molekülen und endlich zu entweichenden Gasblasen zusammenzutreten. Auch hierfür gibt FOERSTER ein instruktives Kurvenbild (Abb. 7)²⁾. Je geringer die Wasserstoffionenkonzentration wird, also in neutralen und besonders in alkalischen Lösungen, desto mehr verschiebt sich (unabhängig von der Überspannung) die Kurve nach rechts, das Potential wird unedler.

10. Quantitative Betrachtung elektrolytischer Vorgänge.

a) **Berechnung des Niederschlagsgewichtes.** Bei Zersetzung nur eines Stoffes. Zur Abscheidung eines Grammäquivalentes eines beliebigen Stoffes wird³⁾ die Strommenge von

$$1 \text{ Faraday} = 96494 \text{ Coulomb} = 26,8 \text{ Ah}$$

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 298.

²⁾ Elektrochemie (SV.) S. 311.

³⁾ Siehe S. 16.

benötigt. 1 Ah scheidet demnach aus der Lösung des betreffenden Stoffes die Menge

$$Ae = \frac{\text{Grammäquivalent}}{26,8} \text{ g/Ah} \quad (12)$$

ab, die man als das elektrochemische oder Abscheidungsäquivalent¹⁾ bezeichnet. Seine Werte für die gebräuchlichen Metalle sind in Tabelle 10²⁾ zusammengestellt. Wie die Bezeichnung g/Ah oder Gramm pro Amperestunde sagt, bezieht sich die Menge Ae auf die Wirkung von $I = 1$ Ampere für die Dauer von 1 Stunde, eine Stromausbeute von 100% vorausgesetzt. Danach ist das Gewicht G des abgeschiedenen Metalls zu errechnen nach

$$G = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K, \quad (18)$$

worin η_K den kathodischen Wirkungsgrad³⁾ angibt, der selbstverständlich berücksichtigt werden muß.

Beispiel: Durch ein Nickelbad fließt ein Strom von $I = 60$ A, $t = 2$ h.

Die Stromausbeute sei 95%, also $\eta_K = 0,95$.

Dann ist $G = 1,095 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 0,95 = 125$ g Nickel.

Aus $V = \frac{G}{s}$ folgt $G = V \cdot s$, gemessen in g bzw. cm³. Wird also $V = 1$, in diesem Falle = 1 cm³, so ist $G = s$. Bei $F = 1$ dm² = 100 cm² ist die Niederschlagsstärke $D = \frac{V}{F} = \frac{1}{100} = 0,01$ cm = 0,1 mm.

Das Gewicht eines Niederschlages von 0,1 mm Stärke auf 1 dm² Fläche ist demnach gleich seinem spezifischen Gewicht.

Beispiel: 0,1 mm Kupfer wiegt 8,9 g/dm²; $s = 8,9$;

0,1 mm Zink wiegt 7,1 g/dm²; $s = 7,1$.

Den Metallverbrauch bei Verwendung löslicher Anoden errechnet man auf die gleiche Weise, da Ae nicht nur die von 1 Ah abgeschiedene, sondern die von der gleichen Strommenge gelöste Metallmenge bezeichnet. Man setzt unter der Annahme, die gelöste Menge Metall werde auch wieder abgeschieden, den Metallverbrauch = Anodenverbrauch und fügt als Sicherheitsfaktor 20% für Anodenabfall, Salzverbrauch und Spülverlust hinzu.

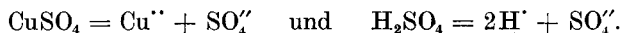
Beispiel: Der monatliche Cadmiumverbrauch bei täglich 8stündiger Vercadmungszeit und stets gleicher Beschickung des Bades (von 250 l Inhalt) mit 30 dm² Warenfläche soll festgestellt werden.

$$Ae = 2,097; I = i \cdot F = 1,5 \cdot 30 = 45 \text{ A}; t = 25 \cdot 8 = 200 \text{ h}; \eta_K = 0,9.$$

$$G = 2,097 \cdot 45 \cdot 200 \cdot 0,9 = 17000 \text{ g} = 17 \text{ kg Cadmium.}$$

Zersetzung mehrerer Stoffe. Es soll noch der interessante Fall besprochen werden, daß neben dem Metallsalz ein weiterer Stoff zersetzt wird. Als Beispiel diene das saure Kupferbad, bestehend aus einer Lösung von Kupfersulfat und Schwefelsäure.

Es ist zu betonen, daß das Ergebnis der Rechnung sich nicht unterscheidet von dem der einfachen, oben durchgeführten Berechnung. Diese Betrachtung beansprucht mehr theoretisches Interesse. Die beiden Stoffe dissoziieren nach



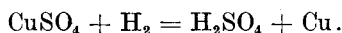
(Diese Dissoziation der Schwefelsäure ist erst die zweite Stufe. Die erste lautet $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_4^+ + \text{H}^+$.)

¹⁾ Siehe S. 16.

²⁾ Siehe Tabellenteil des Anhangs.

³⁾ Siehe S. 18/9.

Beide Schwefelsäurereste entladen sich an der Anode, während Cu und H₂ kathodisch ausgeschieden werden. Beide Elektrolytbestandteile nehmen also an der Stromleitung teil, und zwar nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz im Verhältnis ihrer Leitfähigkeitswerte. Trotzdem entspricht bei Einhalten einer bestimmten Stromdichte die abgeschiedene Kupfermenge der aus dem FARADAYSchen Gesetz berechneten, auch ist eine Wasserstoffentwicklung nicht festzustellen. Der Grund hierfür ist, daß der entstehende Wasserstoff die Kupfersulfatlösung zu Kupfer reduziert nach



Dieses Kupfer nennt man sekundäres Kupfer, wogegen das durch die Elektrolyse des Kupfersulfats gebildete primäres Kupfer genannt wird. Das Verhältnis beider ist das gleiche wie das der beiderseitigen Stromleitungsanteile oder Leitfähigkeitswerte.

Beispiel: Hat das Kupfersulfat $\frac{1}{3}$, die Schwefelsäure $\frac{2}{3}$ der Stromleitung übernommen und betrug die Strommenge genau 96 494 Coulomb (durch welche $\frac{63,6}{2} = 31,8$ g Kupfer ausgeschieden

werden), so ergibt sich $\frac{31,8 \cdot 1}{3} = 10,6$ g primär und $\frac{31,8 \cdot 2}{3} = 21,2$ g sekundär ausgeschiedenes

Kupfer. Ebenso verhält es sich an der Anode. Die Summe der in beiden Teilvorgängen abgeschiedenen SO₄-Mengen beträgt 48,03 g. Diese Menge löst aber nach den stöchiometrischen Gesetzen 31,8 g Kupfer der Anode auf, d. h. ebensoviel wie kathodisch niedergeschlagen wurde.

b) Berechnung der Schichtstärke des Niederschlages. Hierzu ist die Umrechnung des Niederschlagsgewichtes auf das Volumen, den Rauminhalt (V) nötig, wozu das spezifische Gewicht¹⁾ bekannt sein muß. Es ist

$$V = \frac{G}{s} (\text{cm}^3). \quad (19)$$

Die Schichtstärke D ist daraus zu berechnen nach

$$D = \frac{V}{F} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^2} \right), \quad (20)$$

worin F die Oberfläche in dm² ist. Beide Größen müssen nun vereinheitlicht und dabei gleichzeitig auf mm umgerechnet werden, da D in mm angegeben werden soll.

$$D = \frac{V \cdot 1000}{F \cdot 10000} \left(\frac{\text{mm}^3}{\text{mm}^2} \right) = \frac{V}{F \cdot 10} (\text{mm}). \quad (20a)$$

Setzen wir nun für V den Wert der Gleichung (19) ein, so erhalten wir

$$D = \frac{G}{s \cdot F \cdot 10} \quad (21)$$

und bei Ersetzen von G nach Gleichung (18)

$$D = \frac{Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K}{s \cdot F \cdot 10} \quad \text{bzw., da } \frac{I}{F} = i, \quad D = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \eta_K}{s \cdot 10} (\text{mm}). \quad (22)$$

Beispiel: In dem bei a) erwähnten Fall sei $i = 1 \text{ A/dm}^2$, also

$$F = 60 \text{ dm}^2, \quad s \text{ für Nickel} = 8,8.$$

$$D = \frac{1,095 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 0,95}{8,8 \cdot 60 \cdot 10} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1,095 \cdot 2 \cdot 0,95}{8,8 \cdot 10}$$

$$D = 0,0236 \text{ mm} = 23,6 \mu.$$

¹⁾ Siehe S. 6.

c) **Berechnung der Expositionszeit.** Aus den Gleichungen (18) und (22) ist die Expositionszeit zur Erreichung eines bestimmten Auflagegewichtes bzw. einer bestimmten Schichtdicke zu berechnen, indem die Gleichungen nach t aufgelöst werden, d. h. so umgewandelt werden, daß t allein auf der linken Seite steht, also nach (18)

$$t = \frac{G}{Ae \cdot I \cdot \eta_K},$$

nach (22)

$$t = \frac{D \cdot s \cdot 10}{Ae \cdot i \cdot \eta_K}.$$

Beispiel 1: Im Silberbade soll ein Gegenstand mit der Oberfläche $F = 10 \text{ dm}^2$ eine Auflage von 25 g erhalten.

$$Ae = 4,025; i = 0,3 \text{ A/dm}^2; \eta_K = 0,99; I = i \cdot F = 3 \text{ A.}$$

$$t = \frac{25}{4,025 \cdot 3 \cdot 0,99} = 2,1 \text{ h.}$$

Der Gegenstand muß 2 Stunden (h) 6 Minuten (m) bei einer Stromdichte $i = 0,3 \text{ A/dm}^2$ versilbert werden.

Beispiel 2: Eine Bleischicht von 1 mm Stärke soll auf die Innenfläche eines Rohrverbindungsstückes einer Apparatur aufgetragen werden.

$$s = 11,3; Ae = 3,865; \eta_K = 1 \text{ } (p_K = 100\%); i = 2 \text{ A/dm}^2.$$

$$t = \frac{1 \cdot 11,3 \cdot 10}{3,865 \cdot 2 \cdot 1} = 14,6 \text{ h} = 14 \text{ h } 36 \text{ m.}$$

d) **Berechnung des Stromverbrauches.** Der Begriff der Kilowattstunde (kWh) als Einheit der elektrischen Arbeit ist auf S. 16 erklärt worden. Danach ist kWh = 1000 · Volt · Ampere · Stunden.

Zur Berechnung der Strommenge Q sind demnach für die Spannung (U), Stromstärke (I) und Zeit (t) die entsprechenden Werte einzusetzen.

$$Q = \frac{U \cdot I \cdot t}{\eta_D \cdot 1000} \quad (23)$$

worin η_D den Wirkungsgrad der Dynamomaschine angibt. In der Praxis rechnet man nicht mit η_D , sondern berechnet Q nach

$$Q = \frac{U \cdot I \cdot t}{1000} \quad (23a)$$

und setzt als Sicherheitsfaktor einen Stromumwandlungsverlust von 100% in die Rechnung ein.

Will man den Stromverbrauch für die Galvanisierung von 1 dm^2 Warenfläche errechnen, so setzt man an Stelle der Stromstärke I die Stromdichte i in die Gleichung ein.

Beispiel 1: Es soll der Stromverbrauch eines Glanzzinkbades von 500 l Inhalt bei 8stündiger Verzinkungsdauer errechnet werden. Die Strombelastung beträgt etwa $0,5 \text{ A/l}$ bei 4 V Spannung, die Stromaufnahme des Bades also $I = 250 \text{ A}$.

(Wird die Spannung der Stromquelle nicht mit dem Nebenschlußregler herunterreguliert, sondern im Badstromregler vernichtet, so ist für U die Klemmenspannung der Stromquelle einzusetzen.)

$$Q = \frac{4 \cdot 250 \cdot 8}{1000} = 8 \text{ kWh}$$

$$+ 100\% \text{ Verlust} \quad \frac{8 \text{ kWh}}{16 \text{ kWh.}}$$

Beispiel 2: Der Stromverbrauch für die Eloxierung von 1 m^2 Aluminium im GS-Bad soll errechnet werden.

$$U = 15 \text{ V}; i = 1,5 \text{ A/dm}^2; t = 45 \text{ min} = 0,75 \text{ h};$$

$$Q = \frac{15 \cdot 1,5 \cdot 0,75}{1000} = 0,016 \text{ kWh}$$

$$+ 100\% \text{ Verlust} \quad \frac{0,016}{0,032 \text{ kWh/dm}^2} = 3,2 \text{ kWh/m}^2.$$

e) Aufstellen der Metallbilanz eines Bades mit Hilfe des Wirkungsgrades. Wir hatten den Wirkungsgrad eines Bades η_B , sowie den anodischen und kathodischen Wirkungsgrad (η_A bzw. η_K) kennengelernt und gesehen, daß nach Gleichung (15)¹⁾

$$\eta_B = \frac{\eta_A}{\eta_K},$$

was zugleich bedeutet, daß bei Überwiegen von η_A der Badwirkungsgrad größer als 1 wird, daß sich das Bad also an Metall anreichert, während es im umgekehrten Falle verarmt. Dabei ist über die Höhe der Ausbeuten bzw. Wirkungsgrade nichts ausgesagt, lediglich ihr gegenseitiges Verhältnis ist berücksichtigt. Es ist scheinbar gleichgültig, ob beide Werte in der Nähe von 0,5 oder von 0,9 liegen, d. h. ob die Stromausbeute 50 oder 90% beträgt. Daß das nicht der Fall ist, zeigt folgende Ableitung:

Die anodisch gelöste Metallmenge $G_A = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_A$,
 die kathodisch abgeschiedene $G_K = Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K$,
 die Metallverschiebung $d = G_A - G_K$

$$\begin{aligned} &= Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_A - Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K \\ &= Ae \cdot I \cdot t \cdot (\eta_A - \eta_K) \end{aligned}$$

oder, da $\eta_B = \frac{\eta_A}{\eta_K}$ und damit $\eta_A = \eta_B \cdot \eta_K$

$$\begin{aligned} d &= Ae \cdot I \cdot t \cdot (\eta_B \cdot \eta_K - \eta_K) \\ &= Ae \cdot I \cdot t \cdot \eta_K (\eta_B - 1) \\ &= G_K (\eta_B - 1), \end{aligned}$$

mit anderen Worten, die Metallverschiebung liegt um $(\eta_B - 1)$ Teile über bzw. unter derjenigen Menge, die unter den betreffenden Bedingungen an der Kathode abgeschieden wird.

Beispiel: Die Metallverschiebung d soll für das unter a) gewählte Beispiel der Nickelabscheidung unter der Annahme einer anodischen Stromausbeute von 80 bzw. 98% errechnet werden, und zwar für ein 500 l fassendes Bad, bei einer Anodenfläche von 60 dm^2 .

$$\text{a) } \eta_A = 0,8; \eta_B = \frac{0,80}{0,95} = 0,8421.$$

$$d = G_K \cdot (\eta_B - 1) = G_K \cdot (-0,1579).$$

d wird negativ, es tritt demnach eine Verarmung ein, die 15,79% der unter gleichen Bedingungen abgeschiedenen Menge G_K beträgt. Nach S. 30 ist

$$G_K = 1,095 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 0,95 = 125 \text{ g},$$

$$\text{daraus } d = 125 \cdot (-0,1579) = -19,7 \text{ g/500 l},$$

$$\text{d. i., auf 1 l bezogen, } d = \frac{19,7}{500} = -0,04 \text{ g/l}.$$

$$\text{b) } \eta_A = 0,98; \eta_B = \frac{0,98}{0,95} = 1,032$$

$$d = G_K \cdot (\eta_B - 1) = G_K \cdot 0,032$$

¹⁾ Siehe S. 19.

d bleibt positiv, es findet demnach eine Metallanreicherung statt, die 3,2% von G_K , also der kathodisch abgeschiedenen Metallmenge, beträgt.

$$d = 125 \cdot 0,032 = 4 \text{ g/Bad} \\ = \frac{4}{500} = 0,008 \text{ g/l} = 8 \text{ mg/l.}$$

Ein weiteres, die Galvanoplastik berührendes Beispiel ist im Teil III durchgerechnet.

V. Abscheidung von Legierungen.

Im Rahmen dieses Buches ist es leider nicht möglich, die wissenschaftlichen Grundlagen für die gleichzeitige Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle aus einem Lösungsgemisch und die Beeinflussung der auf elektrolytischem Wege ab-

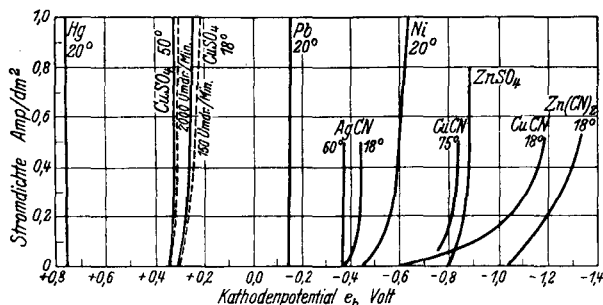


Abb. 8.

geschiedenen Legierungen hinsichtlich Zusammensetzung und sonstiger Eigenschaften eingehend zu behandeln. Eine ausführliche Besprechung der Theorie der Legierungsbildung an der Kathode gab FOERSTER¹⁾ und zeigte, daß die Möglichkeit hierzu in der Gesetzmäßigkeit begründet ist, wonach die Kathode sich stets mit allen an ihr zur Ab-

scheidung befähigten Kationen ins Gleichgewicht setzt. Es sei an dieser Stelle erinnert an die bereits besprochene Mitabscheidung von Wasserstoff, die Wahrscheinlichkeit von Wasserstoff-Metallegierungen und den schädlichen Einfluß gleichzeitig mitabgeschiedener fremder Metalle.

Das Wesen der Stromdichte-Potentialkurven wurde bereits dargelegt und gezeigt, daß einem jeden Metall eine bestimmte Stromdichte-Potentialkurve eigen ist, deren Verlauf und insbesondere deren Winkel zur Abzisse, wenn auf dieser die Spannungen aufgetragen werden, von der Elektrolytzusammensetzung und Badtemperatur bestimmt werden. In Bädern mit geringer Polarisationsspannung, also Lösungen der einfachen Metallsalze, verlaufen die Kurven steil nach oben, während beim Auftreten größerer Abscheidungshemmungen ein spitzer Winkel zur Horizontale gebildet wird.

Es wurde auch bereits klargelegt, daß die zur Zersetzung einer bestimmten Salzlösung in Anionen und Kationen erforderliche Minimalspannung für jedes Metall und für jeden Säurerest, der an die Metallionen angelagert ist, eine ganz bestimmte, gesetzmäßig festliegende Größe besitzt. Die Differenz in der Zersetzungsspannung von z. B. Zinksulfat- und Kupfersulfatlösungen beruht, da die Energie, die zur Abscheidung des Schwefelsäurerestes beider Salze benötigt wird, die gleiche ist, lediglich auf der Ungleichheit der zur Abscheidung der beiden Metalle Zink und Kupfer erforderlichen Energien. Aus der graphischen Darstellung (Abb. 8) über die kathodischen Abscheidungsverhältnisse in verschiedenen Salzlösungen ist ersichtlich, daß in gemischten Kupfer-Nickelsulfatlösungen bei niedrigen Spannungen das Abscheidungspotential des Nickels noch nicht erreicht wird, weshalb unter solchen Umständen nur Kupfer zur Ausscheidung gelangt und zum Beispiel ein

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 307, 377, 401.

kupferhaltiges Nickelbad von diesem Fremdmetall auf dem Weg der Elektrolyse befreit werden kann.

Nehmen wir jedoch gemischte Lösungen solcher Metallsalze, in denen die Stromdichte-Potentialkurven sehr nahe beisammen liegen oder in einem sehr spitzen Winkel zur Abszisse verlaufen, so ist leicht zu erkennen, daß hier eine gleichzeitige Abscheidung zweier oder mehrerer Metalle durchaus nach Überschreiten einer gewissen Stromdichte möglich ist. Das Beispiel Kupfer-Zink aus cyanidischen Lösungen ist hierfür besonders charakteristisch.

Die oben erwähnte Eigenschaft der Kathode, sich mit allen an ihr zur Abscheidung befähigten Kationen ins Gleichgewicht zu setzen, wäre jedoch noch nicht in allen Fällen ausreichend, Legierungsbildung herbeizuführen, wenn nicht außerdem gewisse Einflüsse sich geltend machten, die für den Fall der Messingabscheidung noch näher besprochen werden sollen. Zu diesen Faktoren gehört neben der Badtemperatur, die einen beträchtlichen Einfluß auf die Abscheidungspotentiale ausüben kann, insbesondere eine Senkung des Abscheidungspotentials des unedleren, also schwieriger abzuschheidenden Metalls durch das edlere, sich bei den niedrigsten Potentialen ausscheidende Metall.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß eine Abscheidung von Legierungen nur dann möglich ist, wenn die Art der verwendeten Salze unter gleichen Stromverhältnissen eine gleichzeitige Abscheidung zuläßt.

Aus der graphischen Darstellung (S.34) ist ferner zu entnehmen, daß solche Verhältnisse in erster Linie bei Lösungen von komplexen Metallsalzen vorliegen, d. h. Salzen, in denen die abzuschheidenden Metalle bei der durch das Wasser herbeigeführten Dissoziation nicht direkt in Metall-Kationen und Säureanionen zerfallen, sondern zunächst noch im Anionenkomplex enthalten sind, der wieder nur zu einem ganz kleinen Teil in Metallionen und Anionen dissoziiert. Diese Umstände sind die Ursache für die großen Hemmungen bei der Abscheidung der Metalle aus solchen Komplexsalzlösungen. Es steht jedoch fest, daß fast allein diese Salzgruppen zur elektrolytischen Abscheidung von Metallegierungen geeignet sind, wenn man auch versucht hat, in einzelnen Fällen Legierungen aus den einfachen Salzlösungen zur Abscheidung zu bringen.

Außer dieser direkten Abscheidung von Legierungen durch gleichzeitige Entladung der legierungsbildenden Metalle kommt schließlich noch eine indirekte Methode in Betracht, und zwar die nacheinander folgende schichtenweise Abscheidung der betreffenden Legierungspartner, die dann nach der Abscheidung durch thermische Nachbehandlung zur Legierung gebracht werden¹⁾. Eine solche Arbeitsmethode ist aber für die Zwecke der Galvanostegie selten brauchbar, da bei allen Oberflächenbearbeitungen der gewünschte Niederschlag im allgemeinen schon in der endgültigen Form und Farbe vorliegen soll.

Es ist bekannt, daß die Farbe der einzelnen Metalle bei dem Eingehen von Legierungen stets mehr oder weniger verändert wird. Als Beispiele seien genannt die Messingfarbe bei Kupfer-Zink-Legierungen, die Bronzefarbe bei Kupfer-Zinn-Legierungen, die Neusilberfarbe bei Kupfer-Zink-Nickel-Legierungen und schließlich noch die verschiedenen Abtönungen der einzelnen Goldlegierungen.

Die Hauptschwierigkeiten bei der Abscheidung von Legierungen auf elektrolytischem Wege liegen insbesondere darin, daß man nicht nur die gleichzeitige Ausfällung der Metalle erreicht, sondern daß sie in einem konstanten Mischungsverhältnis niedergeschlagen werden. Anodenlöslichkeit, Badkonzentration und Badtemperatur, Leitsalzgehalt und schließlich in ganz besonderem Maße die Höhe der

¹⁾ Siehe Lotmetallüberzüge im Teil III, Galvanoplastik.

Stromdichte haben, wie aus der Besprechung der Abscheidungspotentiale bekannt, erheblichen Einfluß auf die Niederschlagsbedingungen. Es ist schon aus dieser Aufzählung zu erkennen, wieviel Variationsmöglichkeiten und andererseits unkontrollierbare oder auch unbeeinflussbare Faktoren bei der Abscheidung von Legierungen eine Rolle spielen.

Für die Industrie hat vor allem die Abscheidung von Legierungen aus Kupfer und Zink bzw. Kupfer und Zinn Bedeutung erlangt. Die ersten wichtigen Aufklärungsarbeiten über die Messingabscheidung unternahm F. SPITZER¹⁾. Er fand, daß in cyanidischen Lösungen die Potentiale der beiden Metalle vornehmlich durch den Gehalt an überschüssigem Cyanid beeinflusst werden und daß der Einfluß auf das Potential des Kupfers der weitaus größere ist. Weiterhin wurde beobachtet, daß sich Kupfer und Zink aus ihren cyanidischen Lösungen gegenseitig auszufällen vermögen. Diese eigentümliche Beziehung und die große Neigung des Kupfers, sich mit Zink nicht bloß bei höheren Temperaturen zu Legierungen zu vereinigen, schaffen die Möglichkeit zur elektrolytischen Vermessung.

Im Verlauf der Jahre ist selbstverständlich noch eine ganze Reihe von wichtigen Arbeiten über die Messingniederschläge ausgeführt worden, über die jedoch an dieser Stelle nicht berichtet werden kann. Man hat auch versucht, andere als die vorstehenden Legierungen zur Abscheidung zu bringen. Praktische Ausnutzung erfolgte jedoch bisher nur bei Legierungen aus Kupfer und Zinn und solchen aus Gold mit Silber und Kupfer²⁾.

VI. Stromlinienstreuung.

Die Frage der Stromverteilung im Bade und auf der Ware bildet ein Kapitel der theoretischen und praktischen Galvanotechnik, mit dem sich zahlreiche Forscher beschäftigt haben, vorwiegend wohl deshalb, weil eine eindeutige Klärung von Ursache und Wirkung bis heute noch nicht restlos gelungen ist.

Das Ideal eines galvanischen Bades im Sinne des Praktikers bedeckt einen Gegenstand unregelmäßiger Gestalt trotz des Vorhandenseins von Vertiefungen u. dgl. an allen Stellen mit einem gleichmäßig starken Niederschlag. Betrachtet man die einfachen Badverhältnisse, so sollte dieser Idealzustand eigentlich gar nicht erreicht werden können, denn die einzelnen Stellen eines profilierten Gegenstandes befinden sich in verschiedenem Abstand von einer planen Kathode. Der Widerstand ist nach

$$R_B = \frac{\rho \cdot l}{F} \quad (9)$$

wegen des längeren Weges l größer, also die Stromstärke I auf dem betreffenden Flächenstück, welches beliebig klein, aber dem Vergleichsstück flächengleich sein muß, nach

$$I = \frac{E}{R} \quad (4)$$

bei gleichbleibender Badspannung kleiner. Wo aber weniger Strom hinfließt, wird auch weniger Metall abgeschieden.

Dieser primitiven Betrachtungsweise stehen nun die Erfahrungstatsachen entgegen, daß sowohl mehr als auch weniger Metall an den entfernteren Kathodenteilen niedergeschlagen wird, als dem oben angeführten Ohmschen Gesetz entspricht. Über den Einfluß, den die übrigen Versuchsbedingungen, wie Temperatur,

¹⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 345/68; 391/407.

²⁾ Im Teil II werden die Legierungen einzeln besprochen, und zwar bei dem jeweils zuerst behandelten Legierungspartner.

Polarisation usw. auf diese ungleichmäßige Verteilung ausüben, sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, über die später berichtet werden soll.

Zunächst ist eine kurze Betrachtung über den Mechanismus des Stromverlaufs am Platze. Wenn wir von einem Magnetfeld sprechen, so drängt sich uns das Bild der Kraftlinien auf, die durch Eisenfeilspäne auf einem Papier bei darunter gehaltenem Magneten sichtbar gemacht werden können. Die Anzahl derartiger Kraftlinien pro Flächeneinheit bezeichnet man als magnetische Induktion. Die gleiche Vorstellung kann man den Verhältnissen im galvanischen Bade oder auch im metallischen Leiter zugrunde legen, nur spricht man dann von Stromlinien und nennt eine bestimmte, größtmäßig nicht festgelegte Menge dieser Stromlinien pro Flächeneinheit Stromdichte.

Die magnetischen Kraftlinien wählen nun bei ihrem Übergang von Pol zu Pol nicht den kürzesten Weg, wie der erwähnte Anschauungsversuch zeigt, sondern tun dies nur, soweit sie aus der Mitte der einander gegenüberliegenden Polflächen austreten, während die vom Rande ausgehenden Kraftlinien, als ob sie abgestoßen würden, nach außen immer weitere Bogen bilden. Man nennt diese Erscheinung „Streuung der Kraftlinien“ und kann analog auch von einer „Streuung der Stromlinien“ in einem Elektrolyten sprechen, dessen Eignung hierzu man als „Streufähigkeit“ oder „Streuvermögen“ (engl. throwing power) bezeichnet.

Selbstverständlich tritt die Streuung nicht nur an der Kathode auf, sondern in gleicher Weise an der Anode. Man hat zwei Erscheinungsformen zu unterscheiden. Die bekanntere ist die schnellere Auflösung der Anodenränder als die der Mittelteile, sowie die kathodische Randknospenbildung. Für den Galvanotechniker wertvoller ist die Möglichkeit, einen Gegenstand möglichst gleichmäßig mit Metall zu überziehen, die sog. Tiefenwirkung. In ihren Ursachen hängen beide zweifellos zusammen, wenn sie auch völlig unabhängig voneinander auftreten können, wobei äußere Umstände eine bedeutende Rolle spielen.

Ein passender Vergleich zu der Randwirkung bietet sich in der magnetischen Luftinduktion einer Dynamomaschine. Die Kraftlinien, die von einem Schenkel des Magnetgehäuses zum Anker übertreten, sind bekanntlich nur in dem Teile des Luftzwischenraumes gleichmäßig verteilt, der vom Polschuh der Maschine und den Ankerblechen gebildet wird. An den Rändern dieses Zwischenraumes treten die Kraftlinien in einem Bogen aus, wodurch der errechenbare magnetische Leistungsquerschnitt um etwa 20% vergrößert, die mittlere Induktion dementsprechend verringert wird. Analog hierzu vergrößert sich an den Elektrodenrändern der Leitungsquerschnitt, die Zahl der Stromlinien und damit die Stromdichte steigen an und verursachen eine stärkere Auflösung bzw. Abscheidung.

Die Richtigkeit dieser Anschauung ist mehrfach experimentell bestätigt worden. H. BOHN¹⁾ führt z. B. den Versuch in der Weise durch, daß er ungeleimtes Papier mit einer Zinksulfatlösung tränkt, zwei Elektroden darauflegt und das Papier zwischen beiden mit Zinkfeilspänen bestreut. Beim Elektrolysieren mit einer Spannung von 80 V werden in 3–5 Minuten deutliche Bilder der Stromlinien erhalten. Diese Methode läßt sich für verschiedene Lösungen und Elektrodenformen zum Veranschaulichen des Stromlinienverlaufs verwenden, besitzt aber den Nachteil des Zweidimensionalen, d. h. sie gibt die wahren Verhältnisse im Raum, also im galvanischen Bade nicht wieder. Immerhin ist sie gut geeignet zur Demonstration aus der Praxis bekannter Erscheinungen, wie an den Beispielen SCHULZ-BANNEHRS²⁾ festzustellen ist (Abb. 9).

¹⁾ Physik (SV.).

²⁾ Metall (1914) S. 240/3.

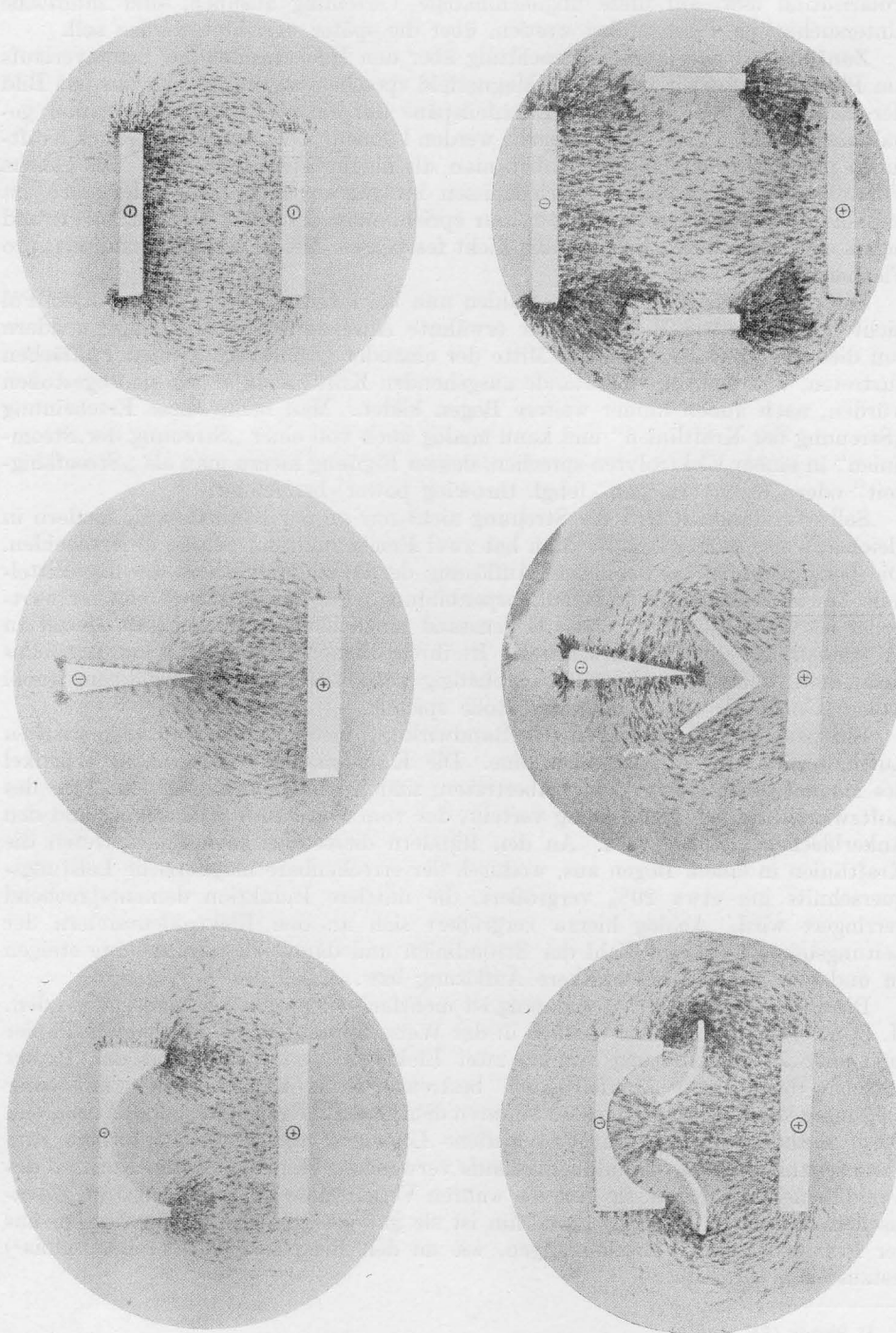


Abb. 9.

Die im folgenden gegebene Zusammenstellung der zur Klärung der Streuung unternommenen Versuche ist deshalb so ausführlich gehalten, weil die letzte eingehende Übersicht von G. ELSSNER¹⁾ über die nach der deutschen Anregung²⁾ vorwiegend amerikanischen Arbeiten bereits einige Jahre zurückliegt, und weil seitdem gerade in Deutschland einige wesentliche Beiträge hierzu geliefert worden sind.

In der erwähnten Arbeit³⁾ versucht Verfasser, die Stromlinienstreuung in Abhängigkeit von der Differenz der Entladepotentiale zu erklären.

Ist $p\kappa'$ das Entladepotential der abzuschcheidenden Metallionen, $p\kappa''$ das der Leitsalzkatzen, so ist die in Frage kommende Differenz

$$\Delta p\kappa = p\kappa'' - p\kappa'.$$

Ist der Badwiderstand der Lösung W und die zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes nötige Potentialdifferenz p_0 , so streut die Lösung auf eine solche Strecke in den Hohlraum von Kathoden, welche der Kathoden-Entladepotentialdifferenz gleichkommt. Es besteht somit der Gleichgewichtszustand

$$\Delta p\kappa = iW = p_0,$$

und die Gesamtheit der auf ein bestimmtes Flächenstück entfallenden Stromlinien i ist

$$i = \frac{\Delta p\kappa}{W} = \frac{p\kappa'' - p\kappa'}{W}.$$

Da sich der Badwiderstand W nach der oben erwähnten Formel aus der Elektrodenentfernung und dem spezifischen Badwiderstand berechnen läßt, so ist die an jedem einzelnen Flächenstück herrschende Stromdichte

$$\frac{i}{q} = ND = \frac{\Delta p\kappa}{W \cdot q} = \frac{\Delta p\kappa}{l \cdot W_s},$$

d. h. es entfallen um so mehr Stromlinien auf ein Flächenstück, je größer die Differenz der Kathoden-Entladepotentiale ist, je kleiner die Elektrodenentfernung bzw. das Verhältnis der Elektrodenentfernungen (bezogen auf den der Anode entferntesten und den ihr nächstliegenden Punkt der Kathode) und je kleiner der spezifische Badwiderstand ist.

K. NORDEN³⁾ bediente sich der bekannten Farbunterschiede verschiedener Kupfer-Zink-Legierungen, um die Stromdichteverschiedenheiten und damit die Streuung eines Bades sichtbar zu machen. Da das kathodische Zusammenfassen der Stromlinien die Erscheinung verwischt, setzte er in die Mitte der Strombahn eine als Mittelleiter wirkende Doppelplatte. Auf dieser werden aus einer Kupfersulfat-Zinksulfat-Lösung Niederschläge erzeugt, die verschiedene, in konzentrischen Ringen auftretende Färbungen zeigen. Die zugehörigen Stromdichten können mit Hilfe einer Vergleichsskala ermittelt werden. Die hiermit erhaltenen Ergebnisse wichen im Höchstfall um 10% von der Berechnung der Stromdichte nach

$$\frac{di}{dq} = \frac{(e-p)\lambda}{x}$$

ab, worin x den Elektrodenabstand eines beliebigen, unendlich schmalen Kathodenstreifens, e die Badspannung, p die Polarisierung, λ die spezifische Leitfähigkeit bedeutet.

Im Rahmen einer elektroanalytischen Betrachtung beschäftigte sich H. DANNEEL⁴⁾ mit der Frage der Stromlinienverteilung und kam zu dem Schluß, daß die eigentliche Ursache der Abscheidungsverschiedenheiten in der Verarmung der

¹⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 21.

²⁾ W. PFANHAUSER: Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 895/7.

³⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 309/15.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 763/5.

Kathodenschicht an Metallionen zu suchen ist. Diese Verarmung wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, und zwar gesteigert durch die Abscheidung, die chemische Zurückdrängung der Komplexdissoziation und die Fortführung des in Anionen komplex gebundenen Metalls. Der Verarmung wirken entgegen Diffusion, Dissoziation, Metallzuführung und Lokalströme. Als Folge der Verarmung erhöht sich das Abscheidungspotential gegenüber anderen Stellen, die Abscheidung selbst „wandert“ dahin.

F. FOERSTERS¹⁾ Ansicht, daß die Stromlinien den ganzen vom Elektrolyten erfüllten Raum durchsetzen, wurde durch die späteren Versuche von KANGRO und WAGNER bestätigt. Ob hieraus allerdings der Schluß gezogen werden darf, daß der Stromlinienverlauf in einem Elektrolytprisma, von dessen Flächen zwei gegenüberliegende durch die Elektroden vollständig ausgefüllt sind, in idealer Verteilung parallel vor sich geht, bedarf noch der Nachprüfung. Die genannte Anordnung ist auf alle Fälle dann von Vorteil, wenn man den Widerstand eines Elektrolyten in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung bestimmen will. Die Gesamtstromdichte wird ja durch die Streuung nicht verändert, während, wie FOERSTER ausführt, bei freier Betätigung des Streuvermögens der Weg von Anode zu Kathode verlängert, der Querschnitt dagegen verbreitert wird.

Dieser letztere Einfluß überwiegt, er braucht deshalb im Zahlenbeispiel ausschließlich berücksichtigt zu werden. Wird in der Formel

$$R_B = \frac{\varrho \cdot l}{F} \quad (9)$$

F infolge der Streuung größer, so sinkt der Badwiderstand. Für ein galvanisches Bad wurde z. B. ϱ zu $2,5 \Omega \cdot \text{dm}$ bestimmt, bei $l = 1 \text{ dm}$ und $F = 2 \text{ dm}^2$. Hieraus folgt

$$R_B = \frac{2,5 \cdot 1}{2} = 1,25 \Omega.$$

Die Messung ergab jedoch $1,04 \Omega$. Die Differenz von $0,21 \Omega$ ist demnach dem gesteigerten Querschnitt (abzüglich der Wirkung des erhöhten Elektrodenabstandes) zuzuschreiben. Aus

$$F = \frac{\varrho \cdot l}{R} \quad \text{folgt} \quad F = \frac{2,5}{1,04} = 2,404 \text{ dm}^2.$$

Es liegt nahe, den Quotienten $\frac{2,404}{2,0} = 1,202$ als Maß für die Streuung anzusprechen.

Diese würde also in dem geschilderten Falle 20,2% betragen. Auf Grund der erwähnten Untersuchungen von W. KANGRO und K. M. WAGNER²⁾ ist jedoch hierfür eine Voraussetzung zu erfüllen: Die Stromlinien müssen ein so weites Betätigungsfeld vorfinden, daß die (logarithmisch senkrecht zur geradlinigen Verbindung der Elektroden abfallende) Stromdichte am Rande der Strombahn nur mehr einen zu vernachlässigenden Größenwert besitzt. Im galvanischen Bade wird diese Bedingung nie, in der Laboratoriumsapparatur bei gut streuenden Bädern nur schwer zu erfüllen sein.

Ein Mittel, die Abscheidung des Niederschlages an hohen und vertieften Stellen der Kathode gleichmäßig zu gestalten, gibt nach FOERSTER die Theorie. Danach wird die Spannungersparnis, die die Verminderung des Badwiderstandes gegenüber Kanten und Spitzen veranlaßt, ausgeglichen durch den Mehrbedarf an Spannung, den die Metallabscheidung bei höherer Stromdichte benötigt gegenüber der bei niedriger Stromdichte. Die Verwirklichung durch die Wahl geeigneter Elektro-

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 487.

²⁾ Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 119/27.

lyte, aus denen die Metallabscheidung ein von der Stromdichte stark abhängiges Kathodenpotential verlangt und deren spezifischer Widerstand, gegebenenfalls durch Zugabe entsprechender Leitsalze, gering ist, ist allerdings nicht in allen Fällen durchzuführen, wie aus den Stromdichte-Potentialkurven ersichtlich ist. Als schädlich für die Tiefenwirkung bezeichnete FOERSTER sämtliche Momente, die der Metallabscheidung bei niedriger Stromdichte entgegenwirken, z. B. die Erhöhung der H^+ -Konzentration in Nickelbädern.

Die Untersuchungen von W. G. HORSCH und T. FUWA¹⁾ an Zinkbädern dienten, wie die nachfolgend besprochenen Arbeiten überhaupt, vornehmlich dem Zweck, der Praxis ein Hilfsmittel zur Beurteilung und zahlenmäßigen Erfassung der Streufähigkeit eines Bades in die Hand zu geben, sowie Bäder guten Streuvermögens zu entwickeln. Sie beschränkten sich auf die Untersuchung der Einflüsse verschiedener Arbeitsbedingungen und Stromverhältnisse, ohne nach der eigentlichen Ursache der Streuung zu fragen. In der Versuchsanordnung von HORSCH und FUWA sind drei einzeln wägbare Kathodenstreifen dicht nebeneinander in der Längsachse des Bades aufgestellt, während sich die Anode quer dazu in einer Entfernung von etwa 1'' von der nächsten Kathode befindet. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die so erhaltenen Ergebnisse stark apparaturabhängig sind. So muß z. B. jede Verbreiterung der Anode die Resultate grundlegend ändern. Immerhin ergeben die Vergleichsversuche deutliche Verschiedenheiten im Verhalten einiger Zinkbäder und gipfeln in der Entwicklung eines gut streuenden cyanidischen Zinkbades. Nach den Untersuchungen dieser Forscher sind ein geringer Badwiderstand und hohe Polarisation ausschlaggebende Faktoren für eine gute Streuung.

Auf der gleichen Linie liegen die von K. ARNDT und O. CLEMENS²⁾ an Nickelbädern durchgeführten Versuche, deren Ergebnisse mit denen der bisher genannten Forscher übereinstimmen. Die Wirkung des Säurezusatzes zu Nickelbädern, der ja trotz Verringern des Badwiderstandes die Streufähigkeit vermindert, wird damit erklärt, daß durch Herabsetzen des Wasserstoffentladepotentials der Polarisationsbereich eingeengt wird. Der Einfluß der Stromdichte auf die Streuung wird durch das Auftreten von Strömungen an der Kathode verschleiert, die die Polarisation stören.

H. E. HARING und W. BLUM³⁾ versuchten, den Begriff der Streuung nicht nur in Zahlen, sondern in einer Formel auszudrücken, ihn also theoretisch zu untermauern. Sie unterschieden

1. die primäre Stromverteilung in Abhängigkeit von Elektrodenform und -abstand im polarisationsfreien Bade,
2. die sekundäre Stromverteilung als Funktion der Elektrolyteigenschaften und
3. die Metallverteilung, bestimmt durch die sekundäre Stromverteilung und die kathodische Stromausbeute.

Aus ihren Betrachtungen folgt für die

$$\text{Streuung} = 100 \cdot \left(\frac{e_f - e_n}{I_f} \cdot \frac{1}{K \cdot R_n} \right).$$

Hieraus geht hervor, daß die Streuung eines Bades abhängig ist

1. Von der Differenz der Einzelpotentiale an den verschieden weit von der Anode entfernten Kathodenpunkten n und f ;
2. von der Stromdichte am entfernteren Punkt f (I_f);

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 41 (1922) S. 363/88.

²⁾ Chemiker-Ztg. 46 (1922) S. 925/6.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 313/45.

3. von dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten, der R_n bestimmt und
4. von dem Faktor K , der das Entfernungsverhältnis der Punkte f und n von der Anode wiedergibt.

Es ergibt sich aber weiter, daß mit steigendem Werte für den Bruch $\frac{e_f - e_n}{I_f}$ auch die Streuung wächst. Je größer aber der Zahlenwert dieses Bruches ist, desto flacher verläuft die Stromdichte-Potentialkurve. Aus der Betrachtung dieser Kurve ist demnach bereits ein Schluß auf die Streuungsmöglichkeiten eines bestimmten galvanischen Bades zu ziehen.

Gelegentlich einer rechnerischen Behandlung von Mehrelektrodensystemen ergänzte A. H. HEATLEY¹⁾ die Deutung von HARING und BLUM durch den Begriff der „Streuungsausbeute“ (throwing efficiency) mit Berücksichtigung der für den betreffenden Fall höchstmöglichen Abweichung. Hierdurch wird der Einfluß der Versuchsanordnung eliminiert. Die Berechnungsweise ist jedoch so kompliziert, daß sie für die Praxis kaum in Frage kommt.

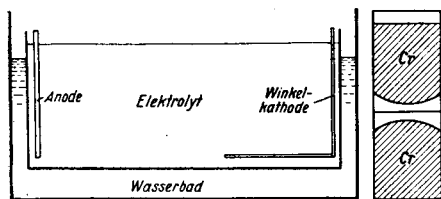


Abb. 10.

Auf den gesammelten Erkenntnissen aufbauend untersuchte H. E. HARING²⁾

Nickelbäder und stellte fest, daß die Streuung in diesen in hohem Maße von der kathodischen Stromausbeute abhängt. Die Nickelionenkonzentration muß zwecks guter Stromausbeute zur Beeinflussung des Verhältnisses der Ionenkonzentration von Nickel und Wasserstoff hoch gehalten werden.

Mit dem Ziele, das beste Verhältnis $\text{CrO}_3 : \text{SO}_4$ im Chrombade festzustellen, machten W. L. PINNER und E. M. BAKER³⁾ Versuche mit einer rechtwinklig gebogenen Kathode (s. Abb. 10), deren einer Schenkel dem Boden des Bades parallel angeordnet ist, so daß die Öffnung des Winkels zur Anode zeigt. Die Anordnung läßt zwar deutlich erkennen, ob ein Niederschlag die Spitze des Winkels erreicht hat, sagt aber nichts Quantitatives darüber aus.

H. L. FARBER und W. BLUM⁴⁾ beschäftigten sich ebenfalls mit der Streuung im Chrombad und untersuchten eingehend den Einfluß verschiedener Arbeitsbedingungen und Zusätze zum Elektrolyten. Ihre Ergebnisse hat Verfasser in seiner „Verchromungstechnik“⁵⁾ ausführlich wiedergegeben, so daß hierauf verwiesen werden kann. Für die grundsätzliche Betrachtungsweise der Streuung haben sie nichts überwiegend Neues gebracht.

Die Ansicht HEATLEYS wurde von L. C. PAN⁶⁾ unterstützt, der die Ergebnisse von HARING und BLUM, sowie diejenigen von HEATLEY rechnerisch betrachtete. Er wies darauf hin, daß die Werte von HARING und BLUM für die ideale Streuung eine logarithmische Kurve ergeben, die sich asymptotisch der 100%-Linie nähert, während HEATLEYS Werte sämtlich auf der 100%-Linie liegen. Nach Feststellung BLUMS hierzu ist es jedoch noch nicht möglich, die Streufähigkeits- und Streuungsausbeutewerte für verschiedenartige Elektrolyte zu vergleichen.

An anderer Stelle empfahl PAN⁷⁾ als Hilfsmittel für den Praktiker zur Beurteilung der Streufähigkeit eines Bades die „Lochskala“, die universell anwendbar,

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 283/303.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 55 (1929) S. 315/31.

⁴⁾ Bur. Stand. J. Res. 4 (1930) S. 27/53 (RP. 131).

⁵⁾ SV.

⁶⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 423/34.

⁷⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 271/4.

objektiv und von der Versuchsanordnung weitgehend unabhängig ist. Sie besteht aus einem Metallstück, in welches nebeneinander eine Anzahl Löcher gebohrt sind, deren Tiefe in bestimmtem Verhältnis zum Durchmesser steht. Bei einer Skala von z. B. 10 Löchern kann die erste Bohrung eine Tiefe von 10% des Durchmessers haben, die 10. eine dem Durchmesser gleiche Tiefe, also 100%. Je nach dem einwandfreien Decken der Innenfläche dieser Bohrungen läßt sich die Streuung in Prozent ausdrücken. Allerdings sind auch Größenwerte von mehr als 100% denkbar, und damit verwischt die gewählte Anordnung den eigentlichen Sinn des Prozent, nämlich einen bestimmten Bruchteil eines Optimums anzugeben.

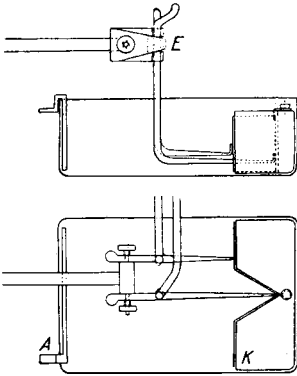


Abb. 11.

L. K. WRIGHT¹⁾ empfahl im gleichen Jahr ein ähnliches Instrument, bestehend aus einem kathodisch angeschlossenen Einsatzrohr mit stromführender Bodenplatte in isoliertem Halter. Die Vergleichsmöglichkeiten sind wesentlich ungünstiger als bei PAN.

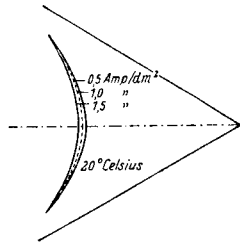


Abb. 12.

Die Ergebnisse von HARING und BLUM suchte S. FIELD²⁾ zu verbessern, indem er das unwirklich hohe Entfernungsverhältnis von 5 : 1 auf 2 : 1 verringerte und in den Nenner das ideale Niederschlagsverhältnis (= 1) setzte. Es wird dann die Streuung

$$St = \frac{\text{Entfernungsverhältnis} - \text{tatsächliches Metallverhältnis}}{\text{ideales Metallverhältnis}} \cdot 100.$$

Die so erhaltenen Werte liegen für ein tatsächliches Metallverhältnis von 1–2 bei 100–0%, von 3 bei –100%, von 10 bei –800% usw. Um die hohen negativen Werte zu vermeiden, empfahl FIELD folgende Formel

$$St = \left(\text{Entfernungsverhältnis} - \frac{A}{A - B} \right) \cdot (-100),$$

worin A und B die Niederschlagsgewichte auf der nahen und entfernteren Kathode angeben. So wird die Streuung im Minimalfalle = –100%. Für seine Versuche verwendete FIELD eine Anordnung, in welcher der Anode zwei parallele Kathoden in verschiedenen Entfernungen gegenüber stehen. Das umständliche Auswiegen der Kathodenbleche wurde in einer verbesserten Apparatur ersetzt durch Ablesen zweier hinter die Kathoden geschalteter Amperemeter.

Gemeinsam mit G. ELSSNER³⁾ führte Verfasser 1931 Versuche mit dem Ziel durch, über die Ursachen der schlechten Streuung von Chrombädern Klarheit zu schaffen. Die hier verwendete Methode bestand im Messen der Potentiale an den nächsten und entferntesten Punkten der Kathode und führte zur Aufstellung von „Äquipotentiallinien“, d. s. Linien gleichen Potentials an Winkelkathoden.

Die zur Messung benutzte Anordnung und ein Beispiel für eine derartige Äquipotentiallinie sind in den Abb. 11 und 12 wiedergegeben. Die gewählte Winkelkathode hat den Vorteil, den Verhältnissen der Praxis am meisten gerecht zu werden.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 522/3.

²⁾ Metal Ind., Lond. 37 (1930) S. 564/5; 40 (1932) S. 403/6, 501.

³⁾ W. PFANHAUSER u. G. ELSSNER: Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 874/86.

Das gleiche Prinzip liegt den Untersuchungen von O. BUSSE¹⁾ zugrunde, der zunächst als erster mit einer in einzelne schmale Streifen aufgeteilten Winkelkathode arbeitete und versuchte, die durch die einzelnen Streifen gehenden Ströme direkt zu messen. Nachdem diese Methode jedoch nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen führte, erhielt BUSSE wesentlich bessere Resultate auf dem Wege der Potentialmessung und Aufstellung von Äquipotentiallinien, die im 60°-Winkel vorgenommen wurden. Zur Auswertung der Versuchsergebnisse führte er die Beziehung ein

$$z = u^\alpha,$$

worin z das reziproke, im Punkte P gemessene Potential und u die Entfernung des Punktes P von der Anode ist. Da der zu errechnende Koeffizient α , welcher die Streuung angibt, von der Badspannung abhängig ist, wird diese eliminiert mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma = \frac{E_B}{\alpha},$$

Die so erhaltenen γ -Werte sind vergleichbar und geben den Einfluß der Versuchsbedingungen wieder. Nach den Resultaten BUSSES scheint mit steigender Leitfähigkeit die Streuung abzusinken, desgleichen mit steigender Elektrodenentfernung entgegen den Beobachtungen der Praxis. Diese Unstimmigkeiten deuten jedenfalls wiederum auf das Vorhandensein noch unbekannter Einflüsse und Ursachen der Stromlinienstreuung hin (s. u. b. MANTZELL).

M. SCHLÖTTER und J. KORPIUN²⁾ vermuteten, daß die Streuung ebenso wie z. B. die Leitfähigkeit eine apparaturunabhängige Größe sei. Die von ihnen aufgestellte Formel enthält jedoch, wie BLUM in der Diskussion zeigte, verdeckt Größen, die irgendwie vom Elektrodenabstand der verschiedenen Kathodenpunkte abhängen. Interessant ist ihre Versuchsmethode. Analog den NOBILI-Ringen erzeugten sie auf einem Platinblech mit Hilfe einer punktförmigen Anode in den verschiedenen Bädern Niederschläge, die anschließend durch kurzes Glühen in Oxyde umgewandelt wurden und in diesem Zustande Interferenzfarben zeigten. An diesen sind die Stromdichteunterschiede deutlich sichtbar und können ausgemessen werden. An der verschieden häufigen Wiederkehr einer bestimmten Farbe ist der Unterschied in der Streuung zu erkennen.

Die Arbeit von A. ONITCHENKO³⁾ brachte nichts Neues. Der Autor benutzte eine in vier Platten unterteilte Winkelkathode, wovon Nr. 1 und 4 die äußeren, Nr. 2 und 3 die inneren Platten sind. Als Maß für die Streuung wurde gesetzt

$$K = \frac{G_1 + G_4}{G_2 + G_3},$$

worin G das jeweilige Niederschlagsgewicht auf den Streifen 1–4 bezeichnet. Der Winkel wird so in das Bad eingesetzt, daß ein Schenkel dem Boden des Bades, der andere der Stirnwand parallel liegt. Mit dieser Versuchsanordnung ergibt sich ein Absinken der Streuung im Chrombade mit steigendem Schwefelsäuregehalt und mit steigender Stromdichte, während die Temperatur ohne Einfluß ist.

1934 setzte die British Standard Institution⁴⁾ einen Unterausschuß ein, der sich u. a. mit der Frage einer quantitativen Ausdrucksweise für die Streufähigkeit befassen sollte. Dieser Ausschuß kam zu folgender Definition:

¹⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 783/93.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 129/43.

³⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 815/8.

⁴⁾ S. FIELD: Metal Ind., Lond. 44 (1934) S. 614/7.

„Die zur Bestimmung der Streufähigkeit empfohlene Standard-Methode wird durchgeführt unter Verwendung eines rechteckigen, aus Isolierstoff bestehenden oder damit ausgekleideten Badgefäßes von 10 cm lichter Weite, gefüllt mit Badlösung bis zur Badspiegelhöhe von 10 cm, mit zwei im Abstand von 60 cm befindlichen Kathoden, welche leitend miteinander verbunden sind und damit auf gleichem Potential gehalten werden, sowie einer zwischen diesen parallel angeordneten perforierten oder Gitteranode, die sämtlich den Lösungsquerschnitt ausfüllen. Die Temperatur muß während des Versuches konstant gehalten werden. Die Streufähigkeit ist dann

$$= \frac{(L - M) \cdot 100}{L + M - 2} ,$$

worin L das lineare Verhältnis oder das Verhältnis der Elektrodenabstände und M das Metallverhältnis oder das Gewichtsverhältnis der auf beiden Halbkathoden niedergeschlagenen Metallmengen ist. Temperatur, Stromdichte und lineares Verhältnis müssen festliegen.“

Die genannte Gleichung erfüllt die Forderung, daß

1. die maximale Streuung = 100%,
2. die Streuung = 0, wenn $L = M$,
3. die Streuung = -100%, wenn auf der entfernteren Kathode kein Niederschlag abgeschieden wurde,
4. die Zwischenwerte sich zwanglos einfügen,
5. der Apparateinfluß, soweit möglich, ausgeschaltet ist.

Als Badgefäß wurde das Versuchsbad von HARING und BLUM empfohlen, da für dieses die meisten Zahlenwerte vorliegen.

D. WOOD¹⁾ untersuchte die Streuung von Silberbädern auf Weißmetalllegierungen und fand, daß als einflußreichster Faktor die kathodische Polarisation zu gelten hat, die ihrerseits von der Kristallgröße des Grundmaterials abhängt.

Wohl die gründlichste Arbeit auf diesem Gebiet unter Verwendung der bisher zweifellos vollkommensten Versuchsanordnung hat E. MANTZELL²⁾ durchgeführt, welcher an einer in 20 Streifen unterteilten Kathode, welche plan oder als Winkel aufgestellt werden kann, die Stromverteilung direkt maß und daraus Schlüsse auf die beeinflussenden Faktoren zog. Er fand dabei eine Anzahl Erfahrungstatsachen bestätigt und klärte Differenzen zwischen den Ergebnissen der obengenannten Autoren auf. So wies er z. B. nach, daß die von BUSSE beobachtete Verschlechterung der Stromverteilung mit steigender Elektrodenentfernung, die im Gegensatz zu den Erfahrungen der Praxis steht, tatsächlich eintreten kann, wenn die Stromlinien Platz haben, das Feld nach der Seite zu verbreitern und als starke Randstreuung aufzutreten. Bei völliger Ausschaltung dieses verzerrenden Einflusses dagegen, der mit steigender Entfernung wächst, wird die Stromverteilung, wenn auch nur geringfügig, besser. MANTZELL stellte weiter einen günstigen Einfluß der Leitfähigkeit und Polarisation fest, die beide als tiefere Ursachen für den Aufstieg bzw. Abfall der Streuung bei höherer Temperatur und Stromdichte, sowie sinkender Metallionenkonzentration anzusehen sind.

In verschiedenen der zitierten Arbeiten wurde bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Streufähigkeit eines Bades eine Konstante desselben sei, wie z. B. die Leitfähigkeit. Mit diesem Problem beschäftigten sich W. KANGRO und K. M. WAGNER³⁾. Sie gingen dabei von dem Grundsatz aus, daß man eine ungeklärte Erscheinung unter möglichst einfachen Verhältnissen verfolgen soll, und daß die bekannte Seitenstreuung mit ihrer Folgeerscheinung, der Randknospenbildung, deutlich verschieden, aber als eigentliche Ursache für die Tiefenwirkung anzusehen

¹⁾ Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 46.

²⁾ Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 10/20; 42 (1936) S. 303/15; 43 (1937) S. 174/86.

³⁾ Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 119/27.

ist. Als Tiefenwirkung wurde die von vielen Faktoren abhängige Stromverteilung auf der Kathode bezeichnet. Sie unterschieden nun den inneren Raum, also den Raum innerhalb der geradlinigen Verbindung der Elektrodenränder, und dessen Umgebung, den äußeren Raum, und maßen mit einer Sonde, deren Widerstand gleich dem des verdrängten Lösungsvolumens war, die Stromdichte an einem beliebigen Punkte der Lösung. Die ideale Meßanordnung hierfür muß, wie oben bereits angedeutet, so beschaffen sein, daß bei kleinen Elektroden ein Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung steht, in dem der Stromdichteabfall nach dem Rande zu tatsächlich bis zu einem zu vernachlässigenden Werte herab erfolgt. Um die dritte Dimension auszuschalten, benutzten die Autoren ein Gefäß von 40 cm Breite, 10 cm Länge und 10 cm Badspiegelhöhe mit zwei 1 cm breiten Elektrodenstreifen, die sich in der Mitte der Längswände gegenüberstanden, und maßen den Stromdichteabfall in der Längsachse des Bades von der Mitte nach der Seite zu. Dieser Abfall erwies sich als logarithmisch und folgte der bekannten Formel

$$-\frac{dD}{dx} = K_1 \cdot D_x.$$

Inwieweit die „Streukonstante“ K_1 apparaturunabhängig ist, ist noch nicht restlos geklärt. Mit steigender Stromdichte sinkt die Streuung, während sie mit erhöhter Leitfähigkeit wächst. Außerdem scheint jedoch ein spezifischer Einfluß des Metallions vorzuliegen, der am sinnfälligsten auf folgende Weise in Erscheinung tritt: Die K_1 -Werte ergaben gegen die Stromdichte wiederum eine Kurve, die logarithmisch verläuft, also auf logarithmischem Koordinatenpapier eine Gerade darstellen muß. Der Neigungswinkel dieser Geraden gegen die Abszisse war für alle Kupferlösungen der gleiche, für alle Zinklösungen ebenso, beide jedoch waren deutlich verschieden. Kontrollmessungen unter Verwendung einer anderen Anordnung im „inneren Raum“, also zwischen den Elektroden, ergaben ebenfalls Streukonstanten für die einzelnen Lösungen, und zwar gleicher Größenordnung wie die im äußeren Raum gefundenen Werte, so daß dadurch die Apparaturunabhängigkeit bewiesen erscheint. Wegen der völlig neuen Betrachtungsweise der Streuverhältnisse ist diese Arbeit ausführlicher behandelt worden. Weitere Ergebnisse hierüber liegen noch nicht vor, obwohl der gezeigte Weg zu wesentlichen neuen Erkenntnissen führen kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine Klärung der Natur jener „Stromlinienstreuung“ genannten, Erscheinung bis heute noch nicht gelungen ist. Beweis dafür ist das Fehlen jeglicher Bezeichnung und Definition des Begriffes sowie Angabe der Maßeinheiten. Es liegen lediglich Vorschläge zur vergleichsweisen Messung des Streuvermögens, vielmehr des Einflusses verschiedener Faktoren auf diese unbekannte Größe vor. Bisher hat sich von diesen Vorschlägen hauptsächlich der von HARING und BLUM in gewisser Weise durchsetzen können, dessen Durchführung auf S. 45 hinreichend beschrieben ist. Eine intensive Bearbeitung dieses Gebietes ist wünschenswert.

2. Der Niederschlag.

I. Die Natur der Metallabscheidung.

1. Die Metallabscheidung — ein Kristallisationsvorgang.

Die metallischen Werkstoffe liegen uns zumeist in einer Form vor, die äußerlich keine Kristalle erkennen läßt. Lediglich die rohen Gußstücke zeigen uns, oftmals auch nur an Bruchstellen, die einzelnen Kristalle. Bei Draht, Band, Blech oder anderen Fertigteilen ist das Gefüge durch Walzen, Ziehen, Pressen oder Schmieden

stark verändert. Die Gestalt und Größe der Kristalle bestimmt die mechanischen und physikalischen Eigenschaften dieser Werkstoffe. Das gleiche gilt auch für die auf galvanischem Wege abgeschiedenen Metalle.

Mit den für galvanotechnische Zwecke gebräuchlichen Bädern werden nun allerdings unter den vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen fast regelmäßig nur Niederschläge erhalten, bei denen die Kristalle äußerst klein sind. Oftmals lassen sie sich selbst unter dem Mikroskop auch bei starker Vergrößerung nicht erkennen, so daß man nur aus mancherlei physikalischem Verhalten Schlüsse ziehen kann, daß ein solcher Belag aus einzelnen, mit der einen Kristallachse in der Richtung der Stromlinien zur Anode wachsenden Kristallansammlung besteht.

Die moderne Röntgenuntersuchungsmethode hat allerdings hier stets restlose Aufklärung gebracht¹⁾. Während bei Gußstücken beispielsweise die Abkühlungsgeschwindigkeit die Kristallgröße und Art bestimmt, sind es hier die elektrolytischen Abscheidungsbedingungen, die den Charakter und die Eigenschaften der Niederschläge beeinflussen.

Über die Abscheidung der Metalle in Kristallform aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. SMEE²⁾ vertrat schon 1842 die Theorie, daß die Abscheidung der festen Metalle auf der Kathode als ein Kristallisationsvorgang anzusehen ist, und wies in der allgemeinen Folgerung auf den Einfluß der Stromdichte hin. Die in den beiden vergangenen Jahrzehnten durchgeführten eingehenden Forschungen haben gezeigt, daß man die kathodische Metallabscheidung in bezug auf „Feinbau“ tatsächlich als einen Kristallbildungsprozeß ansehen darf³⁾. Die Kristallstrukturen der Metalle entsprechen nur wenigen Typen. Sie unterscheiden sich mehr in Hinsicht auf besondere Flächenkombinationen, Ausbildungsart, Größe und Art der Verbindung und Gruppierung der Kristallindividuen.

F. FOERSTER⁴⁾ unterscheidet am Verlauf der Kristallisation zwei Vorgänge: 1. Die Kern- oder Keimbildung und 2. das Kristallwachstum. Jeder dieser Vorgänge hat seine eigene Geschwindigkeit, die von der Eigenart des Metalles selbst, den Abscheidungsbedingungen, dem Elektrolyten und der Temperatur in der Hauptsache abhängt. Es konnte alsdann sehr leicht nachgewiesen werden, daß tatsächlich die Stromdichte für die Kernbildungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen ausschlaggebend ist. Sobald die Kernbildungsgeschwindigkeit größer als die des Wachstums der Kristalle ist, entstehen viele kleine Kristalle und umgekehrt.

Eine ausführlichere Theorie über die Kristallbildung und die ihr vorangehenden Vorgänge entwickelten die verschiedensten Forscher. Besonders erwähnt werden mögen die Arbeiten von KOHLSCHÜTTER und Mitarbeitern⁵⁾, H. STÄGER⁶⁾, W. BLUM und H. S. RAWDON⁷⁾ und die Abhandlung von V. KOHLSCHÜTTER und A. TORRICELLI⁸⁾ über die elektrolytische Kristallisation.

¹⁾ Z. B. für Chrom K. SASAKI u. S. SEKITO: Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S.437/44.

²⁾ Electrometallurgy (SV.); nach W. D. BANCROFT: Trans. Amer. electrochem. Soc. 21 (1912) S. 239/43.

³⁾ Amorphe Metallniederschläge entstehen in Einzelfällen nur durch sekundäre Reaktionen.

⁴⁾ Elektrochemie (SV.) S. 384 mit zahlreichen Literaturangaben; Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 525/34.

⁵⁾ V. KOHLSCHÜTTER u. E. VUILLEUMIER: Z. Elektrochem. 24 (1918) S. 300/21; V. KOHLSCHÜTTER: Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 272/7; V. KOHLSCHÜTTER u. A. GOOD: Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 277/89; V. KOHLSCHÜTTER u. F. JAKOBER: Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 290/308.

⁶⁾ Helv. chim. Acta 3 (1920) S. 584/613.

⁷⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 397/425.

⁸⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 213/27.

Man nimmt an, daß die Metalle nach der Entladung ihrer Ionen zuerst in hochdisperser Form vorhanden sind und dann erst die Koagulation unter Teilchenvergrößerung eintritt. Die hochdisperse Form erfordert infolge der größeren Lösungstension (Neigung zur Wiederauflösung) des Metalles ein höheres Abscheidungs-

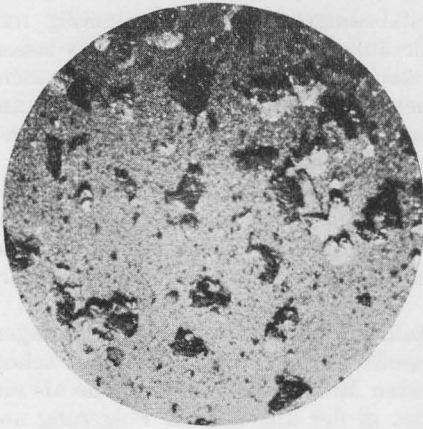


Abb. 13.

potential, weshalb nach der Kernbildung der weitere Aufbau der schon vorher entstandenen Kristalle im allgemeinen leichter vonstatten geht als die Ausbildung neuer Kerne. Ein charakteristisches Beispiel hierfür gibt die Abscheidung des Cadmiums aus seiner Sulfatlösung (Abb. 13). Überraschenderweise verlaufen jedoch in der Mehrzahl der Fälle die Keimbildung und das Wachstum völlig geregelt nebeneinander. Diese nicht restlos geklärte Erscheinung ermöglicht erst die Ausbildung der uns bekannten, charakteristischen, zusammenhängenden Niederschlagsform.

2. Die Kristallform der galvanischen Niederschläge.

Die Form der kathodischen Niederschläge weist nicht nur von Element zu Element, sondern häufig sogar beim gleichen Metall eine überraschende Mannigfaltigkeit auf. BLUM und RAWDON¹⁾ zeigten bei ihren eingehenden Untersuchungen, daß eigentümlicherweise die meisten Niederschläge in dem isometrischen System kristallisieren, und daß die ersten Kerne in den Ecken der Würfelform eingeordnet sind, deren Abstand für jedes Metall charakteristisch ist. Eine Aufklärung oder Beeinflussung dieser Erscheinungen ist allerdings bis heute noch nicht gelungen. Da die ersten Kristallansätze ganz ungleichmäßig über die Kathode verteilt sind, wird angenommen, daß die Ionenentladung zuerst an den Punkten der Kathodenoberfläche stattfindet, an dem das niedrigste Entladungspotential gefordert wird.

Da die Stromlinien bei der elektrolytischen Abscheidung senkrecht zur Kathode laufen, ist auch das Kristallwachstum vorzugsweise in der gleichen Richtung orientiert. Wir finden daher, daß die elektrolytisch abgeschiedenen Metallschichten in der Regel aus dicht aneinander liegenden Fasern, senkrecht zur Kathodenebene gerichtet, bestehen. Man beobachtet auf ebenen Kathodenflächen fast stets eine parallele senkrechte Anordnung der Kristallite, während an winkelligen oder gebogenen Flächen dieselben zueinander geneigt wachsen und uns zeigen, daß das Gefüge der Niederschläge mit der Art der Stromlinienverteilung eng zusammenhängt. Nur bei gewissen hindernden Einflüssen findet eine Ausbreitung parallel zur Kathode statt.

KOHLSCHÜTTER und TORRICELLI²⁾ haben durch eingehende Versuche aufgeklärt, daß die auf einer Kathode erstmalig gebildeten Keime zunächst normal, d. h. lediglich unter Vergrößerung vorhandener Kristallflächen weiter wachsen. Erst späterhin entstehen neue Flächen, oder es werden einzelne Flächen im Weiterwachsen gehindert. Es konnte gezeigt werden, daß die Form der Kristalle und die Stromverhältnisse an ihnen in enger Verbindung stehen. Die schichtweise Auflagerung von Metall bildet ein charakteristisches Merkmal für das normale Flächenwachs-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 397/425.

²⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S.213/27.

tum. Das letztere besteht darin, daß dünne Schichten von Metall sich von einer Kante oder Ecke aus wellenartig über die Kristallfläche ergießen. Dadurch, daß in den meisten Fällen sämtliche freiliegenden Flächen des Kristalls wachsen, ist auch die Erklärung dafür erbracht, daß selten nur säulenartige Kristalle vorliegen, sondern v-förmige Kristalle auftreten. Die Schichtbildung verläuft verschieden auf kristallographisch verschiedenen Flächen, gleichmäßig auf gleichwertigen Flächen. Durch langsame Steigerung der Stromstärke während der Elektrolyse lassen sich kleine Kristalle zu großen entwickeln. Vorübergehende Ausschaltung des Stromes ruft Passivitätserscheinungen an den einzelnen Individuen hervor, die zu neuen Keimbildungen unter Unterdrückung des Fortwachsens vorhandener Kristalle oder zu einer Deformation derselben führen. Bei stetiger Elektrolyse spielen interkathodische Vorgänge in den Abscheidungsprozeß hinein. Sie werden verursacht durch die ungleiche Verteilung des Potentials und der Dichte des Stromes auf die einzelnen Kristallgebilde bzw. Kathodenflächenteile. Bei sonst gleichen Bedingungen hängt die Gesamtform nur von der Stromdichte und der Dauer der Elektrolyse ab, denn erstere bestimmt die Keimzahl und die Art des Auswachsens der Keime, letztere, wie weit der Ausgestaltungsprozeß für den Gesamtniederschlag geht.

Die bei galvanischen Niederschlägen zu beobachtenden Kristallstrukturen lassen sich in folgende Hauptgruppen unterteilen:

- Gruppe I, bei der alle oder fast alle Kerne oder Kristalle senkrecht zur Kathodenoberfläche weiter wachsen. Es kommt dabei zur Ausbildung
 - a) von symmetrischen Einzelkristallen;
 - b) von aneinanderstoßenden, säulen- oder faserförmigen Kristallen.
- Gruppe II, bei der nur ein Teil der Kerne weiterwächst. Es entstehen konische, „normale“ Kristallformen, Zwillingskristalle.
- Gruppe III, bei der kein Kristall längere Zeit weiterwächst oder nur eine haufenartige Anordnung zu beobachten ist. (Verästelte und schwammförmige Abscheidung.)

Zur Gruppe I gehören Silber- und Bleiniederschläge aus Nitratlösungen (nadel-förmig). Kupfer, Eisen und Nickel kristallisieren zumeist säulenförmig oder faserig aus Lösungen mit relativ hoher Metallionenkonzentration, mit steiler Stromdichte-Potentialkurve, also ohne wesentliche Abscheidungs Widerstände, aus ruhenden Bädern bei niedriger Stromdichte, aus bewegten Bädern bei hoher Stromdichte.

Die Gruppen II und III treten dagegen im allgemeinen auf bei Elektrolyten, in denen eine größere Abhängigkeit von der Metallionennachlieferung und Stromdichte besteht. Kristallbildungen nach Gruppe II begegnen wir überall dort, wo durch die Abscheidungsbedingungen mit der Zeit eine Verminderung der Ionenkonzentration auftritt und das Wachstum der Einzelkristalle aufhört, diese also „ausgewachsen“ sind. Alsdann findet ein Seitenwachstum unter gleichzeitiger Bildung neuer Keime statt, wenn dieses auch durch das „Orientierungspotential“ der größeren Kristalle begrenzt oder zurückgehalten wird. Zwillingskristallen begegnen wir bei Kupferniederschlägen aus sauren Lösungen.

Zur Gruppe III gehören die Niederschläge, bei denen sich durch Anwesenheit von Kolloiden und niedrigen Stromdichten oder Verwendung von Komplexsalzlösungen eine Unzahl von kleinsten Kristallen gebildet haben, die alle für sich und nach allen Richtungen wachsen. Typische Beispiele sind die Niederschläge aus cyanidischen Bädern. Zu ihnen gehören schließlich auch die Abscheidungsformen, die bei sehr hohen Stromdichten aus einfachen ruhenden Salzlösungen erhalten

werden und zumeist nadel- oder baumartig auftreten. Wenn die Abscheidung bei zu hoher Stromdichte noch von einer Wasserstoffentwicklung begleitet ist, tritt zumeist der Fall der völlig losen, unzusammenhängenden Kristallbildung, der schwarzen und schwammigen Abscheidung der Metalle ein¹⁾.

a) **Feinkörnige Niederschläge.** Die dauernde Ausbildung neuer Kristallkerne wird gefördert durch alle die Faktoren, welche die Differenz im Potential der Kathode zur Lösung vergrößern, die Bildung neuer Kristallkerne begünstigen. Das sind

- a) Vergrößerung der Stromdichte,
- b) Verminderung der Metallionenkonzentration durch Verdünnung, Kühlung, Salze mit gleichen Anionen, Kolloidzugabe, die die Diffusion durch den Kathodenfilm erschwert, Viskositätserhöhung, Komplexsalzbildung.

Vermutlich wird auch die Wanderungsgeschwindigkeit der zur Kathode wandernden Kationen eine gewisse Rolle spielen. Die Möglichkeit zur Ausnutzung höherer Stromdichten kann allerdings auch zugleich an eine Steigerung der Konzentration und Temperatur gebunden sein.

b) **Große Kristalle** werden im allgemeinen entstehen, wenn die Ausscheidung bei kleinen Stromdichten aus verdünnten Lösungen erfolgt und diese vollkommen in Ruhe gelassen werden, also alle Faktoren ausgeschaltet bleiben, die zu einer Durchmischung oder Abwanderung der die Kathode umspülenden Flüssigkeit beitragen könnten. Die Stromdichte spielt dabei eine bedeutende Rolle, denn je höher die an der Anode oder Kathode angewandte Stromdichte ist, um so mehr wird sich eine Strömung an den Elektroden entlang bemerkbar machen, die ebenfalls die Diffusion unterstützen würde.

Knospen- und Baumbildung sind nicht unter die ordnungsmäßigen (regulären) Kristalle zu zählen und werden später besprochen.

c) **Pulvrige Abscheidungen**, wie sie zur obenerwähnten Gruppe III gehören, sind erklärlicherweise für die Zwecke der Galvanotechnik nicht zu gebrauchen, da infolge der lockeren Abscheidung ein Festhaften an der Unterlage nicht mehr gesichert und vor allem auch eine Glättung, wie z. B. durch Polieren, nicht mehr möglich ist. Die hauptsächlichsten Ursachen wurden schon im vorstehenden aufgezählt. Soweit es sich nicht um Erscheinungen handelt, die bei der Untersuchung von einfachen Salzlösungen auftreten, sind sie als sichtbares Zeichen einer fehlerhaften Zusammensetzung oder sonstiger falscher Abscheidungsverhältnisse anzusprechen, denn es ist verständlich, daß die in der Galvanotechnik gebräuchlichen Bäder eine Auswahl solcher Elektrolyte darstellen, in denen unter festliegenden Verhältnissen auch wirklich kompakte Niederschläge erhalten werden.

Pulvrige Ausscheidungen des Nickels oder Eisens aus alkalischfreien Bädern enthalten stets einen beträchtlichen Gehalt an Wasserstoff, der wahrscheinlich zu einem Zerreißen des Niederschlages geführt hat. Auffällig ist, daß diese Art der Metallkristalle bei der weiteren Exponierung im Bade wohl infolge der Zunahme der wirklichen Oberfläche und des Sinkens der äquivalenten Stromdichte wieder von Metall überzogen werden.

Pulvrige Niederschläge treten in der Praxis des öfteren bei der Verkupferung in sauren Bädern oder der Abscheidung des Silbers und Goldes aus cyanidischen Elektrolyten auf, sobald mit zu hohen Stromdichten gearbeitet wird. Bei diesen beiden Metallen findet unter normalen Verhältnissen keine Mitabscheidung von Wasserstoff statt, d. h. die Stromausbeute ist 100%. Erst wenn durch besondere Umstände die Nachlieferung der Metallionen an der Kathode im Verhältnis zur Entladung nicht

¹⁾ F. FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 389.

schnell genug vonstatten geht und es zur Wasserstoffionentladung kommt, treten Störungen im Kristallwachstum auf. Zu diesen lockersitzenden Metallabscheidungen gehören schließlich auch die **verästelten** oder **baumartigen** Abscheidungen, die wir speziell bei sauren Blei- oder Zinnbädern bei eintretendem Mangel an Kolloiden oder bei der Abscheidung aus einfachen Lösungen dieser Metalle oder auch des Cadmiums finden. Das Wachstum dieser Kristallite geht dabei sehr oft so schnell vor sich, daß man dasselbe mit dem Auge beobachten kann und die Kristallite bei größerer Anhäufung in Form von Bärten von den Kathoden herabhängen. Diese Neigung zur Einzelkristallbildung hat man durch die mannigfaltigsten Badzusätze zu bekämpfen versucht, ohne daß es gelang, sie in bestimmten Salzlösungen vollständig zu unterbinden. Bei Elektrolyten, bei denen die Neigung, große Kristalle zu bilden, besonders ausgeprägt ist, würden zur Herbeiführung der nötigen Kornverminderung erhebliche Mengen an Kolloiden oder so stark adsorbierende Zusätze notwendig sein, daß dadurch die Sprödigkeit viel zu sehr erhöht wird.

d) Nadelartige Auswüchse, die auch fadenartige, blätter- oder schwertförmige Gestalt haben können, stellen nach KOHLSCHÜTTER nicht etwa Einzelkristalle von planarem oder linearem Typ mit einzelnen bevorzugten Entwicklungsrichtungen dar, sondern ausgesprochene Aggregationsformen. Aus Nitratlösungen erhält man zumeist Ketten regelmäßiger, mit einer Ecke aneinanderhängender Oktaeder. Ihre Struktur ist daher eine Äußerung des Kernbildungsvermögens, nicht des Kristallwachstums. Mit abnehmender Elektrolytkonzentration nimmt die Zahl der Oktaeder pro Millimeter zu. Die scharf ausgebildete **Fadenform** ist eine Folge davon, daß der Ort der Entstehung eines neuen Kerns durch die Zusammendrängung der Stromlinien an der Spitze des zuletzt entstandenen vorgezeichnet wird. Sie ist als spezifisch stoffliche Eigenschaft des betreffenden Metalles anzusehen, als eine Folge von dessen geringer Polarisierbarkeit. Auch die scheinbar regellosen Aggregationsformen sind keine Zufallsbildungen, sondern Produkte des Zusammenwirkens innerer und äußerer Faktoren der Kristallisation, d. h. sie hängen ab vom Kraftfeld im Kristall und im Elektrolyten.

e) Metallschwamm. Die Metallschwammbildung ist nicht bei allen Metallen zu beobachten, sie darf auch nicht mit der vorstehend geschilderten Verästelungsneigung gewisser Metalle verwechselt werden, da bei dieser stets ein deutlich sichtbares wohlausgebildetes dendritisches Gefüge festzustellen ist. Der Metallschwamm hingegen stellt ein besonderes fein verästeltes Gefüge dar und gleicht in seinen Eigenschaften einer durch besondere Vorgänge aufgelockerten Substanz. Diese schwammigen Abscheidungen sind viel störender als die gut kristallisierten Verästelungen. Am meisten untersucht wurde die Schwammbildung in sauren Zinkbädern, obgleich wir dieser Erscheinung auch bei vielen anderen weichen Metallen begegnen.

Der Zinkschwamm tritt eigentümlicherweise nicht nur wie die Verästelungen an Punkten mit besonders hoher Stromdichte auf, sondern undefiniert an irgendeiner Stelle der Kathode. FÖRSTER¹⁾ schreibt: „Ist dieser Zinkschwamm einmal entstanden, so ist es meist nicht mehr möglich, seine Ausbreitung zu verhindern, und bald schlägt der Strom auf solcher infizierten Kathode nur noch schwammiges Zink nieder.“ Das Auftreten des ersten Zinkschwammansatzes wird sehr oft an Stellen ungleichförmiger Abscheidung, z. B. zwischen Randknospen zu beobachten sein, weil hier nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt wird, und derselbe in starkem Maße an H^+ und Zn^{++} verarmt. Der Flüssigkeitsaustausch wird innerhalb der schwammigen Abscheidung noch mehr verzögert, der

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 552.

neutrale oder basisch gewordene Anteil der Lösung verstärkt die Schwammbildung und mit dieser die Wasserstoffentwicklung, da diese an schwammigem Metall mit geringerer Überspannung leichter vor sich geht als an festem.

F. MYLIUS und O. FROMM¹⁾, sowie F. FOERSTER und O. GÜNTHER²⁾ haben über die Bildung von schwammförmigen Zinkabscheidungen eingehende Arbeiten ausgeführt und dabei den Beweis erbracht, daß diese Schwammbildung durch eine Störung des Kristallwachstums infolge Abscheidung kleiner Mengen von basischen Zinksalzen hervorgerufen wird.

Eine andere Theorie der Schwammbildung befaßt sich mit der Möglichkeit der Entstehung einer Legierung des Schwermetalls mit Alkalimetallen. Eine solche wäre leicht möglich zwischen den vorstehend genannten Weichmetallen und dem Alkalimetall der in den galvanischen Bädern gebräuchlichen Leitsalze. Die Legierungen könnten sich unter Bildung von Alkalihydroxyd leicht zersetzen, wodurch basische Schwermetallverbindungen in der Nähe der Kathode ausgeschieden würden. Diese Theorie würde z. B. eine Erklärung dafür bringen, daß Alkalisalze, die in den Nickelbädern zu einer Verbesserung des Leit- und Streuvermögens führen, in sauren Zinkbädern nicht angewendet werden können.

Diese basischen Verbindungen werden verständlicherweise am ehesten in sehr schwach sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen auftreten und insbesondere dann, wenn die Abscheidungspotentiale für das Metall und den Wasserstoff sehr nahe zusammenliegen. Ein Basischwerden des Elektrolyten durch Entladung von Wasserstoffionen des Wassers tritt in diesen Bädern sehr leicht auch dann auf, wenn aus der Lösung ein Teilchen eines edleren Metalls auf das Zink gelangt. An ihm wird sich infolge der niedrigeren Überspannung der Wasserstoff sehr viel leichter entladen. Die zurückbleibenden OH-Ionen liefern mit den Zinkionen in den Lösungen der einfachen Zinksalze Zinkhydroxyd, und zwar um so schneller und reichlicher, je mehr das betreffende Metall die Wasserstoffentwicklung erleichtert. Beim Zink genügen hierzu schon die kleinsten Mengen von Arsen, Kupfer und Nickel. Auffällig ist, daß nach dem Auftreten der kleinsten Schwamminfektion in durch Schwermetalle verunreinigten Elektrolyten selbst durch Stromdichteerhöhung, starke Badbewegung oder sonstige Einflüsse die Ausbreitung des Zinkschwammes nicht mehr zu verhindern ist, und daß diese bei sauren Elektrolyten, z. B. beim Arbeiten mit unlöslichen Anoden, so überhand nehmen kann, daß der gesamte zuvor völlig kompakte Zinkniederschlag wieder in Lösung geht. Hieraus ergibt sich nicht nur die Regel, daß Fremdmetalle, die edler sind als das Zink, aus dem Bade fernzuhalten sind, sondern daß der Elektrolyt stets einen gewissen Betrag an freier Säure aufweisen muß. Bei Bädern von 40–60 g/l Zink wird der Säuregehalt zu 0,01–0,02 n angegeben, wobei mit einer durchschnittlichen Stromdichte von 1–3 A/dm² zu arbeiten ist. Bei stark profilierten Gegenständen sind diese Arbeitsbedingungen in den zurückliegenden Partien schwierig zu erfüllen, weshalb dort infolge kleinerer Stromdichten doch sehr leicht schwammige Niederschläge entstehen.

In den alkalischen Blei- und Zinnbädern sind gewisse Anteile der Metalloxyde in kolloider Form sehr wahrscheinlich, und es wird daher bei allmählichem Abwandern von OH-Ionen aus der Anodennähe zu einer Anreicherung an kolloidalem Metallhydroxyd und damit schließlich zu einer Mitabscheidung im kathodischen Niederschlag und als Folge davon zur Metallschwammbildung kommen.

Es ist verständlich, daß solche Störungen sich um so eher auswirken, je kleiner die Metallkonzentration im Elektrolyten ist. Die zur Herstellung fest zusammen-

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 9 (1895) S. 165.

²⁾ Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 16/23.

hängender Niederschläge anwendbare Stromdichte wird also um so größer gewählt werden können, je größer die Metallkonzentration im Elektrolyten ist, und je mehr Faktoren für die schnelle Nachlieferung der Metallionen an der Kathode Sorge tragen, wie z. B. rasche Zirkulation des Elektrolyten, gegenseitige Bewegung der Elektroden oder Temperaturerhöhung.

3. Struktur und Aussehen der Niederschläge.

Wenn auch die galvanischen Niederschläge in den wenigsten Fällen mit bloßem Auge erkenntliche, wohl ausgebildete Kristalle aufweisen, so bestehen doch im Aussehen derselben beträchtliche Unterschiede, die sich bei näherer Untersuchung der zugehörigen Niederschläge als eine Folge der verschiedenen Kristallgröße und Orientierung herausstellen.

Je grobkörniger das Kristallgefüge ist, desto matter und stumpfer wirkt die Oberfläche. Wenn die Kristallflächen sich gar noch in einem spitzen Winkel schneiden, wird die Oberfläche dunkel.

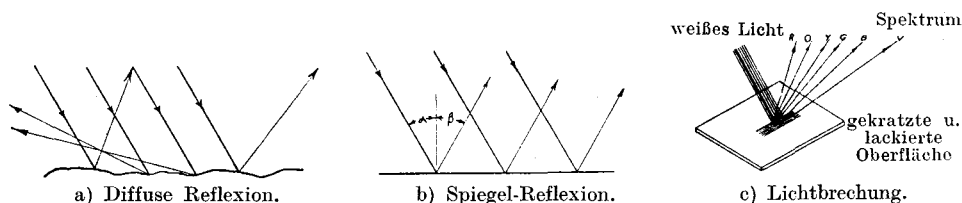


Abb. 14.

Je kleiner die Kristallkörner sind, desto glänzender kann der Niederschlag auf das Auge wirken. Aber auch hier ist eine Grenze gezogen. Sobald nämlich die einzelnen Kristalle sehr klein und willkürlich angeordnet sind, wird das Licht nach allen Richtungen reflektiert. Die Oberfläche erscheint dem Auge dann nicht glänzend, wenn auch unter dem Mikroskop Glanzbildung auf den Kristallflächen zu erkennen ist. (Bei Kobalt und Zinn, nicht bei Nickel beobachtet.) Schließlich ist noch zu bemerken, daß z. B. bei Glanznickelniederschlägen, die dünner als 0,001 mm sind, die Struktur des Grundmaterials und der Poliergrad Einfluß auf die Glanzbildung ausüben können. M. SCHLÖTTER¹⁾ führt aus, daß der Glanz physikalisch als unvollständige reguläre Reflexion zu bezeichnen ist. Die vollkommene Reflexion, die ideale Spiegelung, besteht in der Zurückwerfung der gesamten auf die spiegelnde Fläche aufgestrahlten Lichtmenge nach dem Reflexionsgesetz. Der Glanz unterscheidet sich also dadurch von der Spiegelung, daß nicht alles Licht zurückgeworfen wird oder dadurch, daß das Reflexionsgesetz nicht streng gilt. Wir haben daher zwischen spiegelglänzenden und mattglänzenden Niederschlägen zu unterscheiden. Sofern eine Metallfläche keine Spiegelbilder oder Andeutungen davon erzeugt, werden wir nicht mehr den Eindruck des Glanzes haben. Die Ursache für das matte und andererseits glänzende Aussehen liegt also in der Reflexion der einfallenden Lichtstrahlen an den einzelnen Kristallflächen begründet.

Die matten Niederschläge zeigen bei entsprechender Vergrößerung eine stark bucklige, körnige Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen, die nur diffuses Licht reflektieren können und dadurch ein stumpfes Aussehen aufweisen (Abb. 14). Stellt man von solchen Niederschlägen einen Querschnitt dar, so ist leicht nachzuweisen, daß die Buckel das nach außen liegende Ende der großen Kristalle darstellen, die aber keine planen Oberflächen oder untereinander ausgerichtete Kristallfacetten

¹⁾ Korrosion u. Metallsch. 5 (1929) Sonderheft.

besitzen. Zu dieser Gruppe von Niederschlägen gehören beispielsweise die aus heißen Nickelbädern gewonnenen Überzüge, sofern die p_H -Zahl hoch genug ist. Ihre graue Färbung wird durch stärkere Ansäuerung des Bades sofort aufgehellt. Bei sehr niedrigen p_H -Zahlen wird das Korn so stark verfeinert, daß Glanzwirkung auftritt. Aus sauren Kupferbädern erhalten wir grobkörnige, mattrosa erscheinende Niederschläge, in denen sich nach langer Abscheidungsdauer bei niedriger Stromdichte dermaßen große Kristalle bilden, daß sie mit unbewaffnetem Auge zu erkennen sind.

Die glänzenden Metallüberzüge zeigen bei der Betrachtung senkrecht zur Oberfläche fast keine Unebenheiten. Die Oberfläche ist so „spiegelglatt“, frei von vorstehenden Kristallflächen, daß das auffallende Licht nahezu vollkommen reflektiert wird. Der Querschliff eines solchen Niederschlages enthüllt nach der Anätzung eine feinfaserige Struktur senkrecht zur Kathode oder gegebenenfalls eine Schichtenbildung parallel zu derselben, ohne die Ausbildung sichtbarer Einzelkristalle.

Die Verschiedenheit im Aussehen der Metallniederschläge untereinander äußert sich schließlich auch noch in der Farbtönung. L. CINAMON¹⁾ erklärte an zahlreichen Reflexionsmessungen, weshalb die Chromniederschläge blau, die Silberüberzüge rein weiß und diejenigen aus Nickel gelblich erscheinen. Außer den vorerwähnten Arten der Reflexion kommt nämlich noch eine dritte Art, die Lichtbrechung unter Bildung der Regenbogen-Farben und die Absorption einzelner Wellenlängen hinzu. Die erstere zeigt sich sehr oft an gekratzten Metalloberflächen, wenn diese nachträglich mit einem dünnen durchsichtigen Lacküberzug versehen werden. CINAMON konnte nachweisen, daß die Metalle einzelne Wellenlängen (Farben) des weißen Lichtes absorbieren und dadurch nur den Rest der Strahlen reflektieren. Die Folge davon ist, daß das Auge die Metalle in einem anderen als weißen Lichte sieht. Chrom reflektiert z. B. die grünen und roten Strahlen weniger als die blauen, es erscheint daher bläulich und „kälter“, da das Auge in gleicher Weise auf die fehlenden längeren Wellen reagiert wie das Temperaturempfinden des menschlichen Körpers.

Nachfolgende Tabelle gibt die prozentuale Reflexion an weißem Licht bei verschiedenen Metallen wieder.

Metall	Prozentuale Reflexion
Silber	100%
Aluminium	87%
Rhodium	85,6%
Cadmium	79%
Nickel	79%
Chrom	77%

A. W. HOTHERSALL und G. E. GARDAM²⁾ wiesen darauf hin, daß es bei der Beurteilung der Glanzwirkung von galvanischen Niederschlägen darauf ankommt, in welchem Winkel man das Licht einfallen läßt. Trifft z. B. das Licht nahezu senkrecht auf einen etwa 0,025 mm starken, weichen, auf polierter Kathode abgeschiedenen Nickelniederschlag, so erscheint er matt und praktisch ohne Spiegelungsfähigkeit, während er unter sehr schräg einfallendem Licht sofort spiegelnd wirkt.

Aus dem Vorstehenden ist zu erkennen, daß die Beurteilung und vor allem die graduelle Auswertung des Glanzes sehr schwierig ist. R. SPRINGER³⁾ bringt eine interessante Arbeit über die Messung des metallischen Glanzes. Er zeigte, daß weder

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 111/4.

²⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. Vordruck v. 26. 4. 1939 (14 S.).

³⁾ Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 3/13.

die Messung der totalen Reflexion bei verschiedenen Wellenlängen noch diejenige der Spiegelreflexion allein ausreicht, um jene Eigenschaft eindeutig zu kennzeichnen, die das menschliche Auge als Glanz empfindet. Die bisherigen Versuche, den Glanz durch Messung der Spiegelreflektivität zu erfassen, blieben daher erfolglos. Eine solche Meßmethode ist jedoch in Hinsicht auf die Beurteilung der Glanzmetallisierung und vor allem zur Kontrolle ihrer Arbeitsweise oder des Verhaltens an der Atmosphäre (Blindwerden oder Anlaufen) von großer Bedeutung. Die neue Meßmethode bedient sich eines Spezial-Pulfrich-Photometers, in dem der Niederschlag mit einer rein mattweißen Magnesiumoxydplatte verglichen wird. Hierdurch wird der Anteil des diffus reflektierten Lichtes gemessen. Da das Auge in Wirklichkeit gar nicht den Glanz, sondern das Fehlen von Mattheit, d. h. das Fehlen von diffus reflektiertem Licht registriert, können die hierbei gefundenen Meßwerte unmittelbar als ein Maß des Glanzes benutzt werden. Die gleiche Methode kann umgekehrt auch zur Bestimmung der Mattierungsgrade, z. B. beim Schleifen, Kratzen oder Mattbeizen von Metalloberflächen angewandt werden.

II. Beeinflussung der Struktur der Metallabscheidung.

1. Beeinflussung durch die Verhältnisse innerhalb der Bäder.

a) **Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten.** Auf die Einflüsse von Badkonzentration und Stromdichte auf die Kernbildung und damit auf die Größe der Kristalle wurde schon im vorausgehenden hingewiesen. Unter Badkonzentration ist dabei im engeren Sinne die Konzentration an Metallionen bzw. einfachen Metallsalzen zu verstehen. Je kleiner die Metallionen-Konzentration in einfachen Salzlösungen mit geringer Polarisierung, d. h. solchen mit geringer Abhängigkeit der Abscheidungsbedingungen von der Stromdichte ist, desto eher wird es bei Stromdichtesteigerung zu Störungen im Weiterwachsen an den Spitzen bereits vorhandener Kristalle oder sonstigen scharfen Ecken und Kanten kommen, die sich in der Abscheidung lockerer oder fein verteilter Niederschläge kenntlich machen. Alle Momente, die die Polarisierung der Metallabscheidung steigern, wirken dahin, daß auch im Zwischenraum zwischen den zuerst abgeschiedenen Kristallen sich immer neue Kristalle abscheiden, die Zahl der Keime wächst, die Niederschläge gleichförmiger und dichter werden¹⁾. Fest zusammenhängende Niederschläge werden sich unter hohen Stromdichten im allgemeinen nur dann bilden, wenn für hohe Metallionenkonzentration im Elektrolyten und besonders deren rasche Nachlieferung an der Kathode Sorge getragen wird, wie z. B. durch Badzirkulation, Elektrodenbewegung, Temperaturerhöhung.

Über das Verhältnis der Stromdichte zur Elektrolytkonzentration liegen z. B. für saure Kupferbäder sehr sorgfältige Untersuchungen vor²⁾. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß je größer die Elektrolytkonzentration ist, also je mehr Ionen ganz dicht an der Kathode für die Entladung zur Verfügung stehen, desto größer die von einer gegebenen Stromdichte erzeugte Zahl von Kristallkeimen ist. Andererseits wird in einem stark konzentrierten Bade das Wachstum der Kristalle um so gleichmäßiger vonstatten gehen, wenn der Elektrolyt vollkommen ruhig bleibt und die Wachstumsgeschwindigkeit derjenigen der Kupferabscheidung genügen kann. Sobald aber der Punkt erreicht wird, wo dies, z. B. infolge einer Stromdichtesteigerung, nicht mehr der Fall ist, wird die Kernbildungsgeschwindigkeit überwiegen und die Struktur immer dichter werden. Für den Fall, daß die Aufrecht-

¹⁾ F. FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 387.

²⁾ A. SIEVERTS u. W. WIPPELMANN: Z. anorg. allg. Chem. 91 (1915) S. 1/45; 93 (1915) S. 287/310.

erhaltung einer gleichmäßigen Konzentration an der Kathode bei hohen Stromdichten nicht mehr gesichert ist und zugleich auch die Stromlinienverteilung keine regelmäßige bleibt, wird das Kristallwachstum ebensolche Unregelmäßigkeiten aufweisen. Einzelne Kristalle wachsen stärker aus, die Struktur wird grober, es entstehen schließlich auch Risse und Löcher. Zuletzt haben die mit großer Geschwindigkeit entstehenden Kristallkeime keine Zeit mehr zum ruhigen Weiterwachsen, sie lagern sich, wie oben dargelegt, in lockerer pulveriger Form ab. Hieraus ist zu ersehen, daß der günstige Einfluß gesteigerter Stromdichte auf die Struktur der abgeschiedenen Metalle ein beschränkter ist und der Höchstwert der Stromdichte mit der Konzentration in Einklang gebracht werden muß.

Soweit Leitsalze neben den eigentlichen Metallsalzen angewandt werden, dürfen sie im allgemeinen einen gewissen Prozentsatz nicht überschreiten, wenn unter wirtschaftlichen Stromverhältnissen, d. h. mit höheren Stromdichten gearbeitet und vor allem einwandfreie Niederschläge erhalten werden sollen. Bei Komplexsalzlösungen ist diese Bedingung nicht so streng zu erfüllen, da hier auch bei hoher Konzentration des Metallsalzes die Nachlieferungsgeschwindigkeit der Metallionen stets eine beschränkte bleibt.

Weiterhin zeigt sich, daß bei Verwendung einfacher Metallsalze mit verschiedenem Anion sehr beträchtliche Unterschiede in der Form der Niederschläge auftreten können. Typische Beispiele sind die Nickel- und Eisenabscheidung aus Chlorid- und Sulfatlösungen. Chloridlösungen liefern gröbere Kristallstrukturen als Sulfatlösungen. Silber scheidet sich aus Nitratlösungen zumeist in Form größerer Kristallnadeln ab als aus warmen Sulfatlösungen. Den Einfluß der Konzentrationsverschiebung eines der Ionen des Metallsalzes erklärte FOERSTER wie folgt:

„In Kupfersulfatlösungen wird durch Schwefelsäurezusatz die an sich niedrige Polarisation etwas gesteigert und dadurch die Metallabscheidung an Stellen höherer Stromdichte, die z. B. einzelne Kristalle bieten, erschwert und auf solche mit kleiner Stromdichte, also zwischen die Kristalle verlegt. Damit werden die Verteilung der Stromlinien und die Struktur des Kupfers gleichmäßig und feinkörniger gehalten.“

ELBS und RIXON¹⁾ zeigten an Hand ihrer Untersuchungsergebnisse, daß die einwertigen Metalle aus ihren einfachen Salzlösungen in Form großer, gut ausgebildeter Kristalle abgeschieden werden, während deren Größe um so feiner ist, je höherwertiger die Säure ist, an die das Metall gebunden ist. Bei höherwertigen Metallen spielt die fast stets vorauslaufende Reduktion zu niedriger Wertigkeit eine gewisse Rolle. Blei fällt z. B. aus zweiwertigen Lösungen in größeren Kristallen aus, während ein Gehalt an 4-wertigem Blei stets die Ausbildung schwammiger Niederschläge begründet. Bei Alkalistannit- und -stannatlösungen ist es umgekehrt. Das Zinn scheidet sich direkt nur aus der Stannoform ab. Der Vorgang $\text{Sn}^{++} + 2\ominus \rightarrow \text{Sn}$ wird durch die Höhe der Stromdichte wenig beeinflusst. Daher finden wir eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Kristallblättern, die zur Anode hinüberwachsen. Bei reinen Stannatlösungen hingegen herrscht eine beträchtliche Abhängigkeit des zuerst vonstatten gehenden Reduktionsvorganges: $\text{Sn}^{++++} + 2\ominus \rightarrow \text{Sn}^{++}$ von der Stromdichte vor. Infolge dieser Polarisationserscheinung werden Stellen kleiner Stromdichte, also Vertiefungen zwischen den Kristallen bevorzugt und aus dem entstandenen Sn^{++} sofort Metall abgeschieden, weshalb sich in diesen Elektrolyten dichte, ebene Metallüberzüge ergeben.

Doppelsalze, z. B. Sulfate mit Ammonium, finden wir vornehmlich bei Bädern zur Abscheidung der Metalle Nickel, Kobalt und Eisen. Der von SCHLÖTTER aufgestellte Leitsatz, daß die Abscheidung in einer bestimmten Kristallform nur

¹⁾ Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 267/8.

durch entsprechende Wahl des Anions, d. h. also des anzuwendenden Metallsalzes, zu erreichen ist, zeigt sich besonders deutlich bewahrt beim Übergang zu Salzen der komplexen Säuren, z. B. des Fluors.

Kieselfluorwasserstoffsäure Lösungen von Blei oder Bleiborofluoridlösungen haben sich daher in der Praxis neben solchen der phenol- oder kresolsulfosauren Lösungen des Zinns seit Jahren wegen der ebenmäßigen Abscheidung der betreffenden Metalle behauptet. Nach FOERSTER sollen dabei unverändertes m-Kresol oder irgendwelche Nebenprodukte den Effekt herbeiführen. Er bildete sich die Vorstellung, daß diese Begleitstoffe, soweit in wahrer Lösung vorhanden, an den herausragenden Kristallspitzen und -kanten mit Vorzug adsorbiert werden, dort

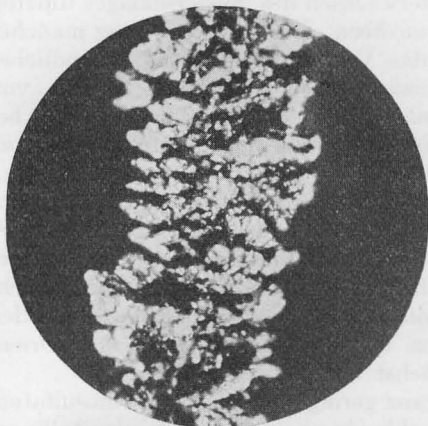


Abb. 15. Randknospen an verbleitem Blech, phenolsulfosaures Bad. 8×.

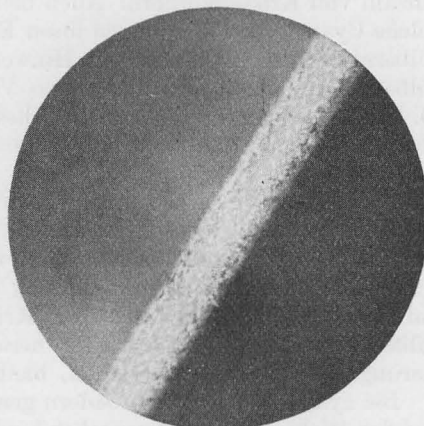


Abb. 16. Glatter Wulst an verbleitem Blech borflußsaures Bad. 8×.

das Ansetzen von Kristallkeimen erschweren und die Abscheidung vielmehr nach den Flächen und Höhlungen dirigieren, wodurch eine einebnende zusammenhängende Deckung zustandekommt¹⁾ (Abb. 15 u. 16).

Noch größer ist der Unterschied in der Form der Kristalle beim Übergang von den einfachen Salzlösungen zu den Komplexsalzlösungen, bei denen das betreffende Metall sich in der ersten Dissoziationsstufe noch im Anion befindet, also z. B. zwischen Silbernitrat und Kaliumsilbercyanidlösungen oder Kupfersulfatlösungen und cyanidischen Kupferbädern. Während bei den ersteren bekanntlich sehr große Kristalle entstehen, sind bei den Niederschlägen aus den Komplexsalzen Kristalle auch bei stärkerer mikroskopischer Vergrößerung nur schwer zu erkennen. Über diese zunächst sonderbar erscheinenden Zusammenhänge liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor²⁾.

Aus ihnen konnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Entladung eines Metallions an den Punkten der Kathode stattfindet, wo das niedrigste Entladungspotential erforderlich ist und dieses durch die effektive Metallionenkonzentration und den Lösungsdruck des Metalls in dem betreffenden Elektrolyten bestimmt wird. Da in Komplexsalzlösungen eine größere Abhängigkeit von der Stromdichte besteht und die Metallionen verhältnismäßig nur langsam nachgeliefert werden, erhalten wir aus ihnen regelmäßig feinkörnige Niederschläge. Andererseits ist die Höhe der anwendbaren Stromdichte vor allem in ruhenden Bädern stets eng be-

¹⁾ H. MENZEL, Nachruf für F. FOERSTER: Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 4.

²⁾ Vgl. Zusammenfassung von L. B. HUNT: Metal Ind., Lond. 40 (1932) S. 40/2.

grenzt. Außer den erwähnten Nachlieferungsverzögerungen treten in den Komplexsalzlösungen noch Erscheinungen auf, die auf die Bildung kolloider oder schwerlöslicher Verbindungen des Metalles zurückgeführt werden. Auf diese Fälle soll daher schon hier eingegangen werden, unabhängig von der Zugabe oder dem Auftreten fremder Kolloidstoffe. Bei Kaliumsilbercyanid vermutet man die Bildung von schwerlöslichem Cyansilber, das mit dem gelösten im Gleichgewicht steht, also dem Elektrolyten als solchem angehört. Indem sich dasselbe bei Beginn der Elektrolyse aus den Komplexen in feinsten Verteilung auf der Kathode abscheidet, verhindert es als Adsorptionsschicht den Zusammenschluß des sich abscheidenden Metalles zu größeren Einzelkristallen und bewirkt die Ausbildung einer großen Anzahl von Kristallkörnern. Auch beim Weiterwachsen des Niederschlages dürften solche Cyansilberverbindungen ihren Einfluß ausüben. Die Violettfärbung mancher Silberniederschläge könnte ein Hinweis für das Vorhandensein lichtempfindlicher Silberverbindungen sein. Ähnliche Verhältnisse werden wohl auch in dem von D. K. ALPERN und S. TOPOREK¹⁾ beschriebenen komplexen Silberjodidbade bestehen, bei dem allerdings eine saure Reaktion ($p_H = 3,0-0,65$) aufrecht erhalten werden muß.

Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff oder Thioharnstoff, Rhodaniden, Dithiocarbamaten oder Thiosemicarbaziden, die nach B. EGERG und N. E. PROMISEL²⁾ als Glanzbildner anzusprechen sind, während die Wirksamkeit von CS_2 eine beschränkte sei, dürfte auf die Bildung von Silbersulfid in kolloidaler Form zurückzuführen sein. Ob nun hierbei die Kristallgröße des sonst mattweiß erscheinenden Silberniederschlages noch weiter herabgesetzt oder die Kristallform und Orientierung selbst verändert werden, bleibt zunächst noch ungeklärt³⁾.

Bei cyanidischen Kupferbädern genügen ganz geringe Mengen von Thiosulfaten, um den leicht stumpf rot aussehenden Niederschlag in einen äußerst feinkristallinen, glänzenden umzuwandeln. Auch hier dürfte die Bildung von kolloidalem Kupfersulfid ausschlaggebend sein.

b) Beeinflussung der Struktur durch mitabgeschiedenen Wasserstoff. In den Abschnitten über Abscheidungspotentiale und Stromausbeute ist bereits darauf hingewiesen worden, daß an der Kathode in vielen Bädern nicht nur das gewünschte Metall, sondern zugleich auch Wasserstoff abgeschieden wird. Die Wasserstoffionen-Entladung kann in einigen Fällen, z. B. bei der Chromabscheidung aus CrO_3 -Lösungen, einen höheren Prozentsatz der aufgewendeten Stromenergie in Anspruch nehmen als die auf die Metallabscheidung entfallenden Anteile. Wasserstoffentwicklung wird dann auftreten, wenn das zur Entladung der Wasserstoffionen erforderliche Potential gleich oder niedriger als das zur Metallabscheidung notwendige ist. In beiden Fällen wird, wie leicht zu erkennen, die Badzusammensetzung von Einfluß auf die prozentuale Verteilung der Ausbeuten sein.

Es ist nun eigentümlich, daß der Wasserstoff nicht nur an den Kathoden entwickelt wird, sondern daß er auch im metallischen Niederschlag leicht nachzuweisen ist. Man hat daher die Theorie aufgestellt, daß der Wasserstoff nicht direkt, sondern erst infolge der gleichzeitigen Entladung der Metallionen und der Ionen des Wasserstoffes nach primärer Bildung von Metallhydriden und sekundärem Zerfall derselben entwickelt wird. Diese angenommenen Hydride bewirken nun eine große Reihe von Formveränderungen im Niederschlag, die sich äußerlich in Glanzbildung, Kontraktionserscheinungen oder Herbeiführung einer feinverteilten lockeren Metallabscheidung zu erkennen geben. Am eingehendsten sind die

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 321/5.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 211/27.

³⁾ Vgl. auch R. WEINER: Z. Elektrochem. 45 (1939) S.743/50.

Abscheidungsverhältnisse der Eisenmetalle Eisen, Nickel und Kobalt untersucht worden.

Der mitabgeschiedene Wasserstoff steigert seinerseits das Abscheidungspotential dieser Metalle. Je größer die Wasserstoffionen-Konzentration ist, je stärker also die Elektrolyte angesäuert wurden, desto mehr Wasserstoff wird im Niederschlag enthalten sein, bzw. gleichzeitig mit diesem abgeschieden werden. Das für eine bestimmte Metallkonzentration und p_H -Zahl erreichte Potential und der Anteil der Wasserstoffentwicklung sind dabei in starkem Maße von der Badtemperatur abhängig. Bei Kobaltchloridlösungen besteht zwischen 1° und 75° in neutraler Lösung eine Differenz im Abscheidungspotential von $0,157 \text{ V}^1$). Die Mengen Wasserstoff, welche die Eisenmetalle aufnehmen, werden vom Eisen zum Kobalt zum Nickel immer kleiner; sie werden in jedem Falle größer mit sinkender Temperatur und steigender Stromdichte.

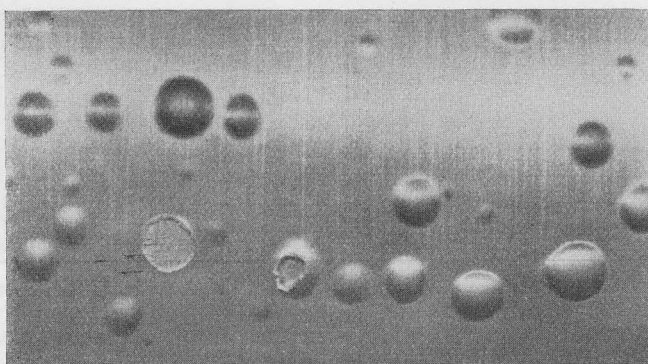


Abb. 17. $\frac{2}{3}$ nat. Gr.

Sofern nicht geeignete Badzusammensetzungen und Abscheidungsbedingungen eingehalten werden, kann dabei eine so weitgehende Verkleinerung des Kristallkornes auftreten, daß spiegelnde Niederschläge entstehen. Diese Niederschlagsform neigt aber gerade dazu, bei Erreichung größerer Schichtstärken abzublättern.

Man hat nämlich festgestellt, daß der Wasserstoffgehalt der bei der gleichen Abscheidung aufeinanderfolgenden Metallschichten anfangs stärker, später langsamer abnimmt, um schließlich konstant zu werden. Die Folge dieser Abnahme sind mechanische Spannungen zwischen den einzelnen Schichten, welche eine Krümmung der Kathode mit der konkaven Seite nach der Anode zu oder Abblättern bzw. Abrollen oder Blasenbildung des Niederschlages verursachen. Abb. 17 zeigt eine erst nach längerem Lagern einer stark verzinkten Stahlwalze aufgetretene Blasenbildung.

Alle Momente, die der Ungleichmäßigkeit des Wasserstoffgehaltes entgegenwirken, wie z. B. Temperaturerhöhung oder verringerte Stromdichte, verhindern das Abblättern. Der aufgenommene Wasserstoff verändert nun nicht nur die Struktur, sondern zugleich auch die mechanischen Eigenschaften. Er macht die Niederschläge hart und spröde, so daß auch in den Fällen, wo der Niederschlag noch haftet, schon eine geringe Deformation der Unterlage eine Absprengung bewirken kann. V. KOHLSCHÜTTER und E. VUILLEUMIER²⁾ haben diese Erscheinung

¹⁾ FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 378.

²⁾ Z. Elektrochem. 24 (1918) S. 300/21.

mit Hilfe eines besonders konstruierten Kontraktometers an einer Platinlamelle eingehend studiert. Es ergab sich, daß die Krümmung schon sofort nach der ersten zusammenhängenden Nickelabscheidung auf der Kathode einsetzt, sobald die Abscheidung aus Bädern mit höherer Polarisierung erfolgt. Die Struktur dieser Niederschläge ist äußerst fein, während sie bei der Abscheidung aus wenig polarisierenden, z. B. heißen Nickelbädern matt und körnig ausfällt (Abb. 18, 19). Nach KOHL-SCHÜTTER ist anzunehmen, daß der gleichzeitig entladene Wasserstoff in ähnlicher Weise in den Kristallisationsprozeß eingreift wie z. B. mitabgeschiedene kolloide Substanzen (s. o.).

Es ist einleuchtend, daß man darauf bedacht sein muß, im Interesse des Festhaltens der Metalniederschläge auf der Grundlage möglichst reine, also wasserstoffarme Metalle auszuscheiden und sich vor allem solcher Lösungen bzw. Präparate zu bedienen, die nach wissenschaftlichen Grundsätzen bereitet sind.

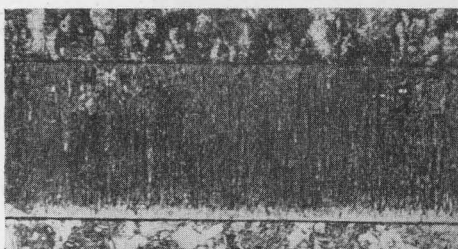


Abb. 18. Nickel, feinfaserig. 135×.

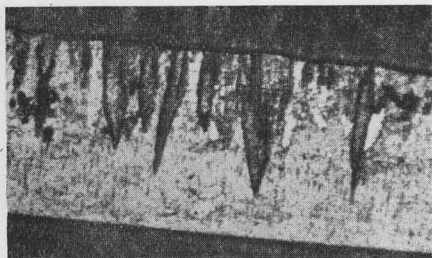


Abb. 19. Nickel, grobkristallin. 135×.

Bei der Durchführung von Galvanisierungsarbeiten ist zu berücksichtigen, daß nicht nur der neben der Metallabscheidung entwickelte Wasserstoff in diese übergehen kann, sondern daß auch z. B. bei der kathodischen Entfettung oder Beizung Wasserstoff vom Grundmetall oder dem bereits abgeschiedenen Metallüberzuge aufgenommen wird. Nach A. THIEL und W. HAMMERSCHMIDT¹⁾ nimmt z. B. Eisendraht, der in verdünnten Säuren kathodisch mit Wasserstoff beladen wird, auf ein Volumen des Metalles 34–36 Volumen des Gases auf.

Duktile Nickelniederschläge können durch kathodische Entfettung in alkalischer Lösung soviel Wasserstoff aufnehmen, daß sie infolge der erhöhten Härte und Spannungen von der Grundlage abspringen²⁾. Die Chromabscheidung auf Nickel hat denselben Effekt und führt, sobald zur Vernicklung harte und spröde Überzüge benutzt wurden, leicht zur Abblätterung, bei Stahlteilen infolge des Hinüberdiffundierens oft zu einem Brüchigwerden des ganzen Gegenstandes, bei gezogenen Messingteilen zur Auslösung von Reckspannungen.

Ein Teil des Wasserstoffes kann allerdings durch Wärmebehandlung, beispielsweise in einem Ölbad, wieder ausgetrieben werden. Elektrolyseisen zeigt im Entstehungszustande eine Härte von 220–250, nach dem Glühen bei 800° und vollkommener Entfernung des Wasserstoffes eine solche von nur 60. Eine anodische Entfettung bewirkt eine solche Härtung des Niederschlages nicht, da der Sauerstoff vom Nickel nicht aufgenommen wird.

H. GRUBER³⁾ berichtet erstmalig, daß man aus größeren Stücken Elektrolytchrom schon bei ganz niedrigen Temperaturen den Wasserstoff austreiben kann.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 132 (1923/4) S. 15/35 (S. 28).

²⁾ A. SIEVERTS: Z. phys. Chem. 60 (1907) S. 129/201; 77 (1911) S. 591/613; G. A. MOORE u. D. P. SMITH: Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 545/64.

³⁾ Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 396.

und daß dieser dann ohne neue Wärmezufuhr weiterbrennt. Bei Elektrolyteisen ist dies nicht möglich, obwohl der Gehalt desselben an Wasserstoff sehr beachtlich ist. Es ist daher anzunehmen, daß der Wasserstoff an Chrom sehr viel loser gebunden ist als an Eisen. Im vorstehenden wurde bereits über die inneren Spannungen von Nickelniederschlägen berichtet. Bei Chrom äußern sich ähnliche Spannungen beim Überschreiten einer Niederschlagsstärke von 0,003–0,005 mm in einer Reißbildung, die sich bienenwabenartig über den ganzen Gegenstand erstreckt und sich schließlich auch nach innen zu auf einen gegebenenfalls als Zwischenschicht aufgebrachten Nickelniederschlag überträgt (Abb. 20).

Da sich die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle besonders hinsichtlich ihres erhöhten Wasserstoffgehaltes von den aus Schmelzen entstandenen Niederschlägen unterscheiden, hat man früher den Wasserstoffgehalt als die Ursache für deren veränderte Eigenschaften, insbesondere die erhöhten Härtegrade, betrachtet. Daß diese Ansicht nicht zu Recht besteht, geht aus dem Verhalten bei der nachträglichen Erwärmung hervor, auf die noch in einem späteren Abschnitt eingegangen wird.

Eine wichtige Art der Beeinflussung der Struktur ist nun noch besonders bei Nickelüberzügen in Form der vom Praktiker gefürchteten Porenbildung zu beobachten. Es wurde schon darüber berichtet, daß unter gewissen Umständen in Nickel- oder auch Kupferüberzügen winzige Bläschen entstehen. In den meisten Fällen wird es sich um kathodisch mitabgeschiedenen Wasserstoff handeln. Kratzer, Knospen oder sonstige Unebenheiten der Kathode können diese Gasbläschen am Aufsteigen hindern. Sobald sie nicht mehr größer werden, besteht wenig Aussicht, daß sie sich späterhin noch selbst infolge ihres Auftriebs lösen. Sie werden schließlich von dem auf der Kathode abgeschiedenen Metall völlig eingeschlossen und hinterlassen dadurch eine grubenartige Vertiefung.

Es gibt jedoch auch eine ganze Reihe von Fällen, in denen basische Salze sich an der Kathode festsetzen oder filmartig die vorerwähnten Gasbläschen überziehen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser basischen Verbindungen ist verhältnismäßig hoch, so daß sich das Metall ziemlich rasch darum und darüber abscheidet. Während im ersteren Falle das Kristallwachstum in derselben Richtung, also senkrecht zur Kathode neben der Gasblase fortschreitet, findet beim Überwachsen von basischen Salzen eine Neuorientierung der darauf abgesetzten Kristalle statt. Die Abb. 21 zeigt in Form einer schematischen Skizze, die auf Grund von mikroskopischen Querschliffen von M. CYMBOLISTE und J. SALAUZE¹⁾ angefertigt wurde, die charakteristischen Unterschiede des Kristallaufbaues solcher durch Gasblasen (a) und basische, elektrisch leitfähige Verbindungen (b) verursachten Kraterbildungen.

Besonders zu beachten ist dabei die sich deutlich abhebende Trennungslinie $S'S$ der beiden verschieden orientierten Kristallmassen. Infolge der Härte des abgeschiedenen Metalles lassen sich solche Fehlstellen im Niederschlage nicht durch

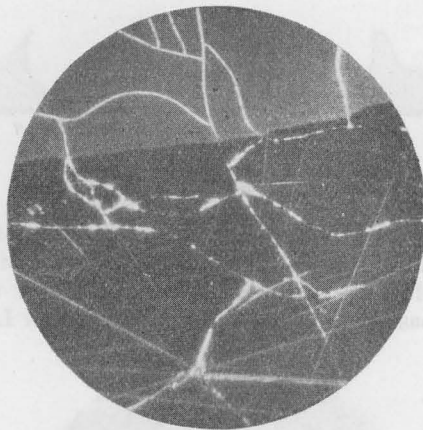


Abb. 20. Reißbildung im Chromniederschlag auf Nickel, untere Hälfte elektrolytisch entchromt. 80×.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 233/46.

Polieren einebnen. Die dicke schwarze Linie in der Innenseite der Porenwandung (Abb. 21b) ist die Ablagerung des basischen Nickelsalzes. Die Ausbildung solcher neuen Kristallkeime und Wachstumslinien senkrecht zur Gasblasenoberfläche ist nicht an das Vorhandensein einer geschlossenen Haut von basischen Verbindungen gebunden, sondern kann auch nur stellenweise durch ausgeflockte basische Verbindungen bewirkt werden. Schließlich müssen diese Gasblasen nicht unbedingt von einer Wasserstoffionenentladung herühren, sondern können auch vom Grundmaterial abgegeben werden, wie z. B. von Eisen, das zuvor in Säuren gebeizt worden ist.

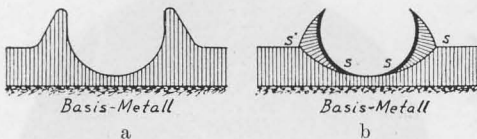
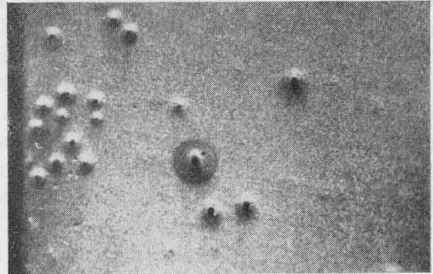
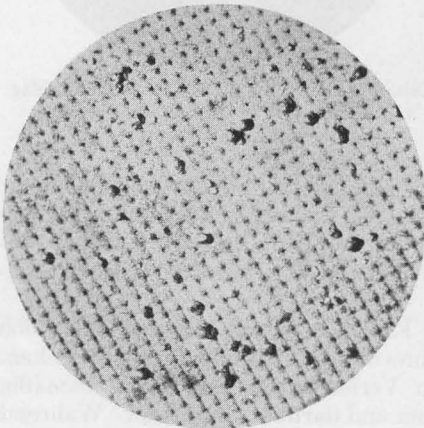


Abb. 21.

Abb. 22. Porenbildung in Nickelniederschlag.
8 ×.

c) **Beeinflussung der Struktur durch metallische Fremdkörper.** Es ist leicht verständlich, daß metallische Fremdstoffe das Kristallwachstum in weit stärkerem Maße zu beeinträchtigen vermögen, wenn schon die im vorstehenden erwähnten basischen Verbindungen infolge ihrer Leitfähigkeit dazu in der Lage sind. Als gleich-

artige Fremdkörper sind beispielsweise anzusprechen die durch versehentlich übermäßige Stromdichtesteigerung verursachte Abscheidung lockerer Kristallgebilde, die beim Weiterarbeiten mit normalen Stromdichten in den Niederschlag einwachsen, oder auch Metallflitter, die sich infolge zu hoher Stromdichte an den Anoden von diesen lösen konnten und durch auftretende Flüssigkeitsströmungen an einer Ablagerung am Boden des galvanischen Bades verhindert wurden. Die Folge dieses Ein- oder Festwachsens ist die Ausbildung rauher Niederschläge, die sich nicht mehr polieren lassen. Im ersteren Falle wird diese Niederschlagsform vornehmlich an Kanten und Ecken der Gegenstände zu beobachten sein, im zweiten Falle hingegen auf den horizontal liegenden oder

Abb. 23. Sandiger Kupferniederschlag
(Galvano). 30 ×.

wenig geneigten Flächen. Besonders häufig begegnen wir solchen „sandigen“ Niederschlägen in der Kupfergalvanoplastik beim Auftreten von Anodenschlamm (Abb. 23) oder bei der Schnellversilberung in Wanderbädern, wenn die Anoden nicht eingehüllt worden sind und ein Cyankalimangel vorherrscht, oder bei der Schnellvernicklung, sofern durch Chloridmangel im Bade eine Passivierung der Anoden eintritt. Die Zerstäubung der Nickelanoden kann dabei soweit gehen, daß sich am Boden des Bades kleine Berge von Nickelsand bilden.

Neben dieser rein mechanischen Ablagerung metallischer Fremdkörper tritt sehr oft die Beeinflussung durch die vom Strome mitabgeschiedenen Fremd-

metalle auf, die aus Verunreinigungen der zum Ansetzen der Bäder benutzten Metallsalze oder aus dem Anodenmaterial stammen können. Eine solche Mitabscheidung wird oftmals erst durch eine depolarisierende Wirkung des Kathodenmetalles möglich. Im nachfolgenden seien einige der bekanntesten Beispiele angeführt:

In Nickelbädern äußert sich eine Mitabscheidung von Zink bzw. sein Vorhandensein im Bade bei sehr geringen Mengen, wie sie z. B. bei jeder Vernicklung von Zinkgegenständen ins Bad gelangen, in einem Glänzend- und Sprödewerden des Niederschlages, bei größeren Mengen im Entstehen schwarzer Streifen. Auch Eisen vermag sich mit dem Nickel gleichzeitig abzuscheiden und äußert ähnliche Einflüsse, nur daß beim Vorliegen größerer Eisenmengen der Niederschlag dunkel und unansehnlich wird. Nach THOMPSON soll es sich teilweise um die Einlagerung von basischen Eisenverbindungen handeln, sobald die p_H -Zahl eine verhältnismäßig hohe ist. In ähnlicher Weise wirken auch Zinn und Blei. M. WITTUM¹⁾ beobachtete die Anwesenheit des letzteren, vornehmlich in citrathaltigen Nickelbädern, und zwar in um so größeren Mengen, je höher die p_H -Zahl des Bades gehalten wurde. Das Blei scheidet sich aus diesen Lösungen mit ab und macht die Niederschläge glänzend und spröde. Gleichzeitig auftretendes Bleisulfat führt zu Rauigkeiten.

Derselbe Forscher beschrieb in einer weitergehenden Arbeit²⁾ die Wirkungen von Cadmium und Arsen in Nickelbädern. Das Cadmium ist ein seit langen Jahren angewandter Zusatz zu Nickelbädern zur Erzeugung glänzender Niederschläge. Diese glanzsteigernde Wirkung tritt jedoch nur dann ein, wenn das Bad einen ganz bestimmten Gehalt, z. B. ca. 0,07–0,2 g/l Cadmiumchlorid aufweist. Werden diese Grenzen überschritten, so entstehen verfärbte, schlechthafte, zum Abblättern neigende Schichten. Da das Cadmium als Salz zugesetzt, aber aus dem Bade herausgearbeitet wird (der Nickelniederschlag enthält bei einer p_H -Zahl des Bades von 6,8 ca. 0,3–1% Cd), ist seine Ergänzung in den vorgeschriebenen Grenzen unbedingt notwendig.

Die Abscheidung von glänzenden Nickelniederschlägen aus solchen Bädern ist fernerhin auch von den übrigen Arbeitsbedingungen abhängig, die auf den Cadmiumgehalt abgestimmt werden müssen, andernfalls sich streifige oder teilweise körnige Niederschläge ergeben. An den Ecken und Kanten sind unter solchen Umständen gegebenenfalls auch schwammige Abscheidungen zu erwarten.

Die Struktur- und Farbänderungen, die Zinkverunreinigungen in Nickelbädern bringen, hat man nun andererseits auch bewußt ausgenutzt bei den sog. Schwarznickelbädern. Es ist jedoch anzunehmen, daß hier nicht nur das Zink, sondern auch die oftmals zugesetzten Rhodansalze mitbestimmend für die Abscheidungsform des Niederschlages sind.

S. WERNICK¹⁾ gab an, daß in Glanznickelbädern die Verunreinigungen mit Eisen noch die am wenigsten störenden sind, wenn auch der Gehalt des Bades an Eisen möglichst unter 0,05% gehalten werden soll. Zink, Kupfer und Blei hingegen sind schon in ganz geringen Mengen (1 Teil auf 100 000 Teile Lösung oder 0,012 g/l) außerordentlich gefährlich. Die Auswirkung dieser Verunreinigungen zeigt sich in dem Auftreten dunkler Stellen an den Orten niedriger Stromdichte und bei größeren Mengen der Fremdstoffe in einem Sprödewerden und Abblättern des Niederschlages.

¹⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 11 (1937/8) S. 73/7.

²⁾ M. WITTUM: Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd (1939) Juni S. 13/7; E. RAUB u. M. WITTUM: Korrosion u. Metallsch. 15 (1939) S. 127/30.

³⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 157/62.

Besonders deutlich ist der störende Einfluß von Fremdmetallen bei der Glanzverzinkung, die meistens aus cyanidischen Bädern vorgenommen wird. Schon geringe Mengen von Kupfer, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen und Blei, die in gewöhnlichen Zinkanoden vorkommen, vermögen den Niederschlag matt, dunkel und fleckig zu machen. Man hat früher des öfteren ein „Einarbeiten“ der Bäder vorgeschlagen, um zunächst alle noch vorhandenen Spuren an metallischen Verunreinigungen aus dem Bade abzuscheiden. Jetzt allerdings führt man die Reinigung häufig auf chemischem Wege durch, z. B. bei der Glanzverzinkung. Selbstverständlich dürfen für die Glanzverzinkung nur reinste Zinkanoden Verwendung finden.

In anderen Fällen hat man den alkalischen Zinkbädern wieder Quecksilbersalze zugesetzt, um eine bessere Deckung auf Gußeisen und sandstrahlmattierten Oberflächen zu erzielen.

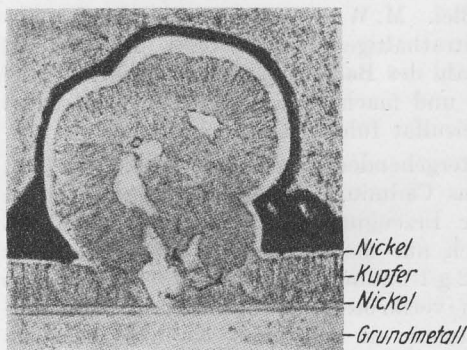


Abb. 24. Knospenbildung in Kupferniederschlag.

Das Quecksilber scheidet sich gleichzeitig mit dem Zink ab, bewirkt Kornverfeinerung im Kristallgefüge, kann aber bei größerem Gehalt unter Umständen auch wieder „auschwitzen“. Auch das Arbeiten mit einer Aluminium und Quecksilber enthaltenden Anode führt zu einer Verfeinerung des Kristallkornes, wobei allerdings das Verhältnis von $\text{NaOH} : \text{NaCN}$ noch eine bedeutende Rolle spielt. Auf den Einfluß einer Mitabscheidung von Nickel oder Arsen aus sauren Bädern, der sich in einer Zinkschwammbildung äußert, wurde bereits auf S. 52 hingewiesen.

Während Arsen in Nickelbädern die Abscheidung brauchbarer Niederschläge überhaupt verhindert (diese fallen stets mattgrau oder streifig glänzend, spröde oder schuppig aus), bewirkt sein Zusatz zu Messingbädern gerade das Gegenteil. Die aus solchen Bädern erhaltenen Niederschläge werden bei richtiger Bemessung des absichtlich vorgenommenen Zusatzes weit glänzender. Ein Übermaß an Arsen führt allerdings zur Abscheidung weißlicher unansehnlicher Niederschläge.

Geringe Mengen von Cadmium (ca. 0,1 g/l) geben bei der Abscheidung von Kupfer aus sauren Bädern an Stelle der bekannten groben Kristalle eine Bandenschichtung. Dieselbe Wirkung zeigt auch ein Gehalt von etwa 0,1 g/l Blei in cyanidischen Kupferbädern¹⁾. Ein hoher Gehalt an Eisen in sauren Kupferbädern, wie er sich von selbst sehr leicht beim Verkupfern von Hohlteilen einstellen kann, verursacht die Ausbildung von narbigen, kaum polierbaren Niederschlägen.

Knospen- und Baumbildung, die durch die Anwesenheit von suspendierten Teilchen befördert wird, wie z. B. durch leitende Partikelchen von Metall und Kohlenstoff von den Anoden (deutlich veranschaulicht durch die Arbeit von C. UPTHEGROVE und E. M. BAKER²⁾, Abb. 24), sind folgendermaßen zu erklären:

Infolge der Verarmung des Elektrolyten an Metall in der Nähe solcher Kathodenstellen, welche zufolge ihrer exponierten Lage eine größere Stromlinienzahl erhalten, bilden sich Flüssigkeitskanäle mit anderer Leitfähigkeit, und das abgeschiedene Metall wird an solchen Stellen eine andere Struktur erhalten. Die zuerst entstehende kleine Knospe findet in axialer Richtung ihres Wachstums wenig

¹⁾ V. MATTACOTT: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 259/64.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 389/418.

Metallsalz, bekommt daher nur von den Seiten her Strom und wächst zentrisch an, bis sich die Lösungsschicht vorn wieder mit Metall ergänzt hat. Nun tritt wieder die exponierte Lage in den Vordergrund, die kleinere Elektrodenentfernung kommt abermals zur Geltung, die Knospe bekommt wieder Zuwachs in axialer Richtung. So wechseln die Verdünnungen in zentrischer und axialer Richtung ab und umgekehrt das Wachstum des Knospengebildes. Sofern es sich um Randknospenbildung handelt, ist natürlich die Streuung der Stromlinien in erster Linie ausschlaggebend.

In Cadmium- und Zinkbädern verursacht die Anwesenheit von Kupfer und Blei dunkle Niederschläge, Nickel und Kobalt in kleinen Konzentrationen geben leichte Glanzerhöhung, desgleichen geringe Bleimengen in cyanidischen Kupferbädern, während beim Auftreten von Silber oder Cadmium Rauheiten und Verästelungen die äußerlichen Kennzeichen der Strukturänderung sind.

Aus allen diesen Beispielen ist zu ersehen, daß man die galvanischen Bäder nur aus reinen Salzen ansetzen darf, möglichst reines Anodenmaterial verwenden und das Einbringen von metallischen Verunreinigungen z. B. durch stromloses Hängenlassen der Waren im Bade verhindern muß, um glatte, gleichmäßig fehlerfreie Niederschläge zu erhalten. Das Vermeiden solcher Verunreinigungen ist jedenfalls weit einfacher als die restlose Beseitigung mit chemischen oder mechanischen Hilfsmitteln.

d) Beeinflussung der Struktur durch nichtmetallische Fremdstoffe. Zu diesen Stoffen gehören in erster Linie die durch unsauberes Arbeiten in das Bad eingebrachten Schmutzteilchen, Fett, Öl, Staub, Polierückstände und schließlich auch der zum Teil schon erwähnte Anodenschlamm. Angeführt wurden fernerhin als Verunreinigungen auch die sich bei ungeeigneter chemischer Zusammensetzung, besonders bei zu geringer Ansäuerung von selbst bildenden, ausgeflockten basischen Metallverbindungen. Auffälligerweise bringen sie wenig Störungen in Bädern mit großer Polarisation, also z. B. cyanidischen Bädern, die oft völlig trübe und undurchsichtig aussehen können und dabei trotzdem glatte und glänzende Niederschläge liefern.

Weit nachteiliger sind nun die gröberen Verunreinigungen, die gerade noch in Schwebe gehalten werden, also im Bade schwimmen. Sie führen, sofern sie sich auf den Gegenständen ablagern können, zu Unterbrechungen im Niederschlag, zur Poren- oder Grubenbildung oder, falls sie elektrisch leitend sind, zu Ausblühungen, z. B. Knospen oder den bereits früher beschriebenen nadel- oder baumförmigen Gebilden.

Bleisuperoxyd, durch Mittelleiterwirkung an den Bleiauskleidungen von Badbehältern oder an den Heizschlangen gebildet, bewirkt sehr oft rauhe Niederschläge durch Ablagerung und Einwachsen. Fette oder Ölreste, die z. B. in Bohrungen oder Materialporen verblieben sind, lockern sich während der galvanischen Abscheidung, verhindern das Festhaften der Niederschläge und geben in anderen Fällen Anlaß zur Streifenbildung oder der Bildung einzelner glänzender Zonen.

Öl und andere Fremdstoffe (Staub, Eisenoxyde usw.) können beispielsweise auch durch das Einblasen von Preßluft beim Arbeiten in bewegten Bädern ins Bad gelangen, wie auch durch die Elektrolytströmungen leicht der am Boden abgelagerte Schlamm wieder aufgewirbelt wird und sich in den wachsenden Niederschlag mit einlagert. Ähnliche Nachteile für die Niederschlagsbildung ergeben sich aus Ablagerungen, die von der Abkochentfettung in silicathaltigen Lösungen oder einer Flugrostbildung auf Eisen entstehen, sofern diese Verbindungen nicht durch geeignete chemische Zwischenprozesse beseitigt werden.

Beim Arbeiten mit gegossenen Nickelanoden in schwach sauren Bädern ist die Bildung von schwarzem Nickelsuperoxyd nicht zu verhindern, das sich beim An-

stoßen während des Einhängens der Ware sehr leicht ablöst und, zunächst im Bade schwimmend, sich mit der Zeit auf den eingehängten Gegenständen ablagert. Bleisuperoxyd, von den Anoden im Hartchrombad herrührend, oder schwerlösliche Chromoxyde können ebenfalls zu einer Knospen- oder auch Kraterbildung im Chromniederschlag Anlaß geben. Ausscheidungen von schwerlöslichen Kalkverbindungen bei der Verwendung von hartem Leitungswasser, Ausflockungen durch Ein-

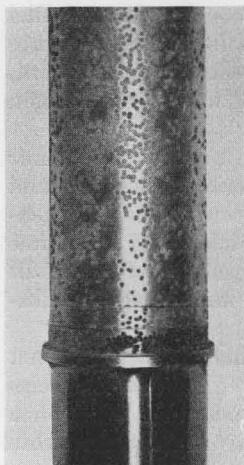


Abb. 25. $\frac{1}{2}$ nat. Gr.
Kraterbildung im
Chromniederschlag.

tragen von Entfettungsbadflüssigkeit in saure Nickel- oder Kupferbäder führen ebenfalls zur Verhinderung der Ausbildung gleichmäßiger Kristallformen. Es liegt auf der Hand, daß man beim Auftreten solcher Störungen sofort bemüht sein muß, ihre Ursache zu beseitigen. Isolation der Leitungsarmaturen, Unterbindung von Zwischenleiterwirkungen, Säuberung der Anoden und Badfiltration, Reinigung der gesamten Anlage, Abtrennung des Schleif- und Poliertraumes werden geeignete Hilfsmaßnahmen hierfür sein.

Eine Mitabscheidung von Nichtmetallen tritt beispielsweise dann auf, wenn für die Eisenabscheidung Anoden aus technischem Eisen verwendet werden. Der Niederschlag enthält dann stets kleine Mengen von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium. Auch bei Verwendung von Oxalat-, Citrat- oder Formiatlösungen werden die Metalle Eisen, Kobalt und Nickel stets kohlenstoffhaltig abgeschieden. Das Antimon aus Sulfosalzlösungen ist schwefel- und sauerstoffhaltig, rein dagegen das Zinn aus Sulfostannatlösungen¹⁾. Es ist anzunehmen, daß diese Fremdstoffe über sich zuvor bildende kolloidale

Verbindungen in den Metalniederschlag gelangen.

e) Die Beeinflussung der Kristallstruktur durch Kolloide oder ähnliche organische Stoffe. Wir haben in diesem Fall zu unterscheiden zwischen solchen Stoffen, die unbeabsichtigt ins Bad gelangen, also als Verunreinigungen anzusprechen sind und solchen Stoffen, die unter Wahrung der Zweckmäßigkeit zugefügt werden.

Harzähnliche oder leimartige Verunreinigungen gelangen sehr leicht in die galvanischen Bäder, wenn beim Neuansetzen von Elektrolyten die heiße, aufgekochte Salzlösung in nicht ausgekleidete Holzwannen eingefüllt oder gar mit Dampfschlangen in diesen Behältern abgekocht wird, wenn Filterbeutel oder Anodensäcke aus appretiertem Nessel oder Filztüchern benutzt werden, ohne sie vorher gründlich auszukochen. Phenole oder ähnliche Produkte können herkommen von Konstruktionsteilen beispielsweise der Trommelapparate oder sonstiger Einrichtungen oder von Haltern für Hilfsanoden, wenn diese aus Kunststoffen gefertigt wurden, die solche Stoffe abzugeben vermögen. Seifenlösungen können beispielsweise beim Umschütten von kugelpolierten Artikeln in die Massengalvanisierungsapparate gelangen.

Die Abb. 26 zeigt das typische Bild eines Kupferniederschlags, der aus einem durch organische Stoffe verunreinigten Bade erhalten wurde. Auffällig sind hierbei die stark ausgeprägten Stromlinienstreifen und die gitterartige Struktur. Die Ursache war ein Auslaugen von Lederstücken innerhalb des Bades.

In citrathaltigen Bädern bewirken Stoffe, wie sie durch Schimmelbildung und Mikroorganismen entstehen, eine zunehmende Härte und Sprödigkeit der

¹⁾ FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 383.

Niederschläge. FOERSTER¹⁾ bezeichnete es als wahrscheinlich, daß Formiate, Oxalate und Citrate wenigstens in kleinem Umfange durch naszierenden Wasserstoff zu Verbindungen mit der Aldehydgruppe reduziert werden, die bekanntlich zum Verharzen, d. h. zur Bildung kolloidaler Stoffe neigen. Der Einfluß der Kolloide ist aber nicht nur in sauren Elektrolyten deutlich zu verspüren, sondern auch in alkalischen Bädern. Cadmiumniederschläge werden in gleicher Weise stärker glänzend, aber auch zunehmend spröder. In Silberbädern tritt eine Neigung zur Vergrößerung der Kristallstruktur auf, manchmal sogar eine Bildung schwammiger Niederschläge.

Im Gegensatz zu diesen Badverunreinigungen stehen also nun die auf Grund von Versuchsergebnissen genau bemessenen Zusätze an Kolloiden zu verschiedenen galvanischen Bädern.

SCHLÖTTER wies darauf hin, daß man durch den Zusatz von Kolloiden den kristallinen Aufbau der Niederschläge nicht auslöschen kann, und daß, auch wenn ursprünglich glänzende Niederschläge entstehen, im Verlauf der weiteren Ausbildung der Glanz allmählich doch verschwindet. Durch Kolloide allein läßt sich

aus einer Lösung, die z. B. zur oktaedrischen Metallabscheidung neigt, niemals ein wahrhaft glänzender Niederschlag erzielen, denn diese Kristalle neigen immer zur diffusen Reflexion und lassen sich nicht in eine ebene Fläche einordnen.

Wir wissen bereits, daß kolloidale Substanzen das Wachstum der Kristalle stark behindern und daß sie zum Teil an den Kristallflächen adsorbiert werden und hier eine Diaphragmenschicht bilden. Die Folge davon ist, daß Metalle, die häufig Einzelkristalle bilden, durch diese Ein- oder Anlagerung ein sehr fein kristallines und lockeres Haufwerk von kleinen Kristallen bilden, und daß die Metalle, die stets dichte, feste Niederschläge geben, beim Arbeiten mit kolloidhaltigen Elektrolyten besonders glatte und ebene Überzüge liefern.

Die Wirkung der organischen Kolloid-Zusätze ist meistens eine ganz augenfällige. Schon Spuren vermögen die Kristallstruktur der abgeschiedenen Metalle so stark zu verfeinern, daß das Auge keine Kristalle mehr wahrzunehmen vermag. Bei den anorganischen kolloidalen Verbindungen, zu denen beispielsweise die Hydrolyseprodukte von Aluminiumsalzen in schwach sauren Zinkbädern gehören, ist der Effekt wesentlich geringer.

Die Menge der Zusätze an solchen adsorbierenden Stoffen richtet sich ganz nach der angewandten Stromdichte, der Badtemperatur und der Konzentration an Metallsalz. Bei manchen dieser Stoffe geht man bis zur maximalen Löslichkeit derselben im Elektrolyten, bei anderen dagegen muß man äußerst vorsichtig dosieren, um das Ergebnis nicht wieder zu gefährden.

Bei gesteigerter Kolloidkonzentration können gewisse Kolloide schließlich auch durch Elektrophorese auf und mit dem kathodisch niedergeschlagenen Metall abgeschieden werden, wobei eine gewisse Ladung der Kolloidteilchen vorausgesetzt wird.

In rein elektrolytischer Beziehung führt die Kolloidzugabe zu einer mechanischen, kathodischen Polarisationssteigerung. Bei der Kupferabscheidung sind

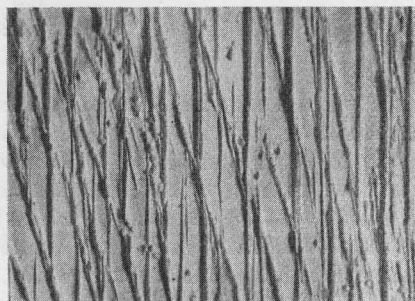


Abb. 26. $\frac{2}{3}$ nat. Gr.

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 384.

z. B. Potentialverschiebungen um 0,1–0,2 V zu beobachten, bei der Verbleiung als Folge der gleichen Erscheinung außerdem eine Verstärkung der Wasserstoffentwicklung.

G. Joos und G. F. HÜTTIG¹⁾ geben für die Abscheidungsspannung des Zinks aus Sulfatlösungen folgende Verschiebungen in Abhängigkeit vom Gelatinegehalt:

Gelatinezusatz %	EMK V
0,0	1,170
0,025	1,305
0,1	1,311

Es ist in fast allen Fällen anzunehmen, daß sich bei dem Zusatz von Kolloiden eine der Kathode vorgelagerte Diaphragmenschicht dadurch ausbildet, daß die positiven Kolloide durch den Strom zur Kathode getragen und dort abgelagert werden. Hierdurch wird auch verständlich, daß die Kolloide nur dann zur Auswirkung kommen können, wenn die Elektrolyte nicht bewegt werden, also weder durch Anwendung mechanischer Hilfsmittel, noch durch starke Erwärmung, weil dadurch der Kolloidansammlung in unmittelbarer Nähe der Kathode entgegengewirkt werden würde. Auch die Stromdichte darf nicht zu sehr gesteigert werden, wenn nicht gleichzeitig durch erhöhte Konzentration bzw. Zähigkeit des Bades ein Ausgleich gegen die Bewegung des Elektrolyten, die durch das Aufsteigen der an Metall verarmten, also leichteren Badflüssigkeit an der Kathode von selbst eintritt, geschaffen wird.

FOERSTER²⁾ und v. HÜBL³⁾ berichteten schon frühzeitig über den Einfluß kleiner Mengen an Gelatine oder Kautschuk auf die Struktur von Kupferniederschlägen aus Kupfersulfatbädern, die äußerst feinkörnig und samtartig, zugleich aber auch brüchig werden.

G. GRUBE und V. REUSS⁴⁾ haben über die kathodischen Vorgänge eingehende Untersuchungen angestellt. Nach ihnen findet zuerst unter der Einwirkung des Stromes Abscheidung gelatinehaltigen Kupfers statt, während zugleich koagulierende Gelatine die Ausbildung größerer Kupferkristalle verhindert. Erst im späteren Verlauf tritt ein Zerfall dieses Niederschlages in eine Schicht dichten Kupfers und eine solche von Gelatine ein. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch.

Bei größerem Gehalt des Elektrolyten an Gelatine läßt sich bei der mikroskopischen Untersuchung feststellen, daß der Niederschlag aus dünnen abwechselnden Schichten von Gelatine und Kupfer besteht, während sich aber auch bei starker Vergrößerung keine Kristalle erkennen lassen, sondern nur mit Hilfe der Röntgenstrahlen eine Klärung möglich ist. Die eintretende Kornverfeinerung gestattet in allen Fällen die Anwendung höherer Stromdichten für die Abscheidung glatter Niederschläge.

P. K. FRÖLICH⁵⁾ berichtet über die interessante Beobachtung, daß viele Kolloide amphoteren Charakter aufweisen, daß z. B. Gelatine bei einer p_H -Zahl unter 4,7 basischen Charakter besitzt und zur Kathode wandert, während sie bei p_H -Zahlen über 4,7 negativ geladen ist und daher nach der Anode bewegt wird. Infolgedessen kann die Gelatine eine Strukturänderung nur in sauren Bädern herbeiführen. Schließlich ist auch die p_H -Zahl im sog. Kathodenfilm mitbestimmend.

¹⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 201/4, 294/5.

²⁾ Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 508/13.

³⁾ Druckplatten (SV.).

⁴⁾ Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 45/52.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 67/86.

Beim Vorhandensein eines großen Überschusses an Kolloiden werden dieselben zunächst auf der Kathode zur Ausscheidung gebracht, während dann nur ihr Einfluß auf die Kristallgröße bestehen bleibt, ohne daß es zur dauernden Mitabscheidung kommt. Infolgedessen hat es keinen Zweck, die Konzentration der Kolloide über ein bestimmtes Maß zu steigern.

Es ist verständlich, daß die einzelnen Kolloide eine unterschiedliche Wirkungsweise zeigen, und daß diese auch von der übrigen Badzusammensetzung abhängig ist. In kiesel- oder borfluorwasserstoffsaurer Lösung zeigt sich bei der Abscheidung von Blei der Einfluß geringer Gelatinemengen vor allem in dem Unterbleiben der sonst noch verhältnismäßig stark vorherrschenden Neigung zur Randknospenbildung (vgl. Abb. 15, S. 57). Der Gelatine ähneln in der Wirkung auch Zusätze von Pepton, Agar-Agar, Dextrin, Traganth, Gummiextrakten, Glykosiden, allen Zuckerarten, Nicotin und Triäthanolamin. Diese organischen Stoffe oder daraus hervorgegangene Umwandlungsprodukte lassen sich in den meisten Fällen im elektrolytisch abgeschiedenen Metall in kleinen Mengen auffinden.

Nicht zu verwechseln mit reiner Kolloidwirkung ist der Einfluß sog. kapillaraktiver Stoffe, wie MÄKELT festgestellt hat. Er fand, daß diese glättende Wirkung speziell bei an sich weichen Metallen wie Blei, Zinn und Zink eintritt und daß das Maximum der Wirkung sich dann einstellt, wenn der Zusatz solcher kapillaraktiver Stoffe bis zum Maximum ihrer Löslichkeit im Elektrolyten gesteigert wird. Abb. 27 zeigt die besonders auffällige Strukturänderung (Schichtenbildung) bei Nickelniederschlägen aus Glanznickelbädern, in welchen oft Gemische von Kolloiden und kapillaraktiven Stoffen benutzt werden.

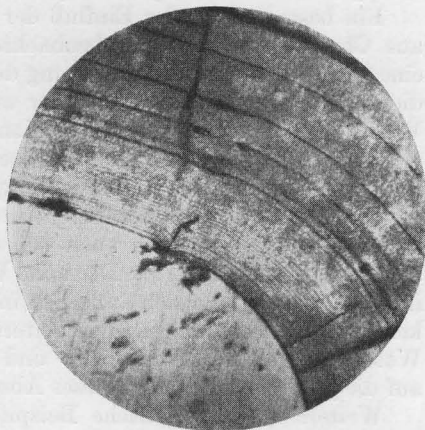


Abb. 27. 250 $\times$.

Glänzende Niederschläge werden schließlich auch durch Anwendung geschmolzener Elektrolyte erhalten, wenn man die Temperatur derselben mindestens bis zum Schmelzpunkt des Niederschlagsmetalles treibt. Diese Arbeitsmethode ist jedoch noch nicht in größerem Umfange ausgenutzt worden.

2. Beeinflussung der Metallabscheidung durch die äußeren Arbeitsbedingungen.

a) **Einfluß der Badtemperatur auf die Niederschlagsform.** Bei der Besprechung des Einflusses der Metallionenkonzentration auf die Form der Metallabscheidung wurde bereits dargelegt, daß eine Temperaturerhöhung die Diffusion der Metallionen in die durch die Abscheidung bei hohen Stromdichten verarmte Kathodenschicht erleichtert, die Nachlieferung also beschleunigt.

Es ist verständlich, daß man zunächst alle präparierten Salze für das Ansetzen galvanischer Bäder so zusammengestellt hat, daß ein Arbeiten bei Zimmertemperatur möglich ist. Wird jedoch eine Galvanisierung unter erhöhten Stromdichten zwecks Abkürzung der Einhängszeit gewünscht, so wird man Hilfsmittel zur Unterstützung der Metallabscheidung heranziehen, und hierzu gehören in erster Linie Konzentrations- und Temperaturerhöhung.

Die Temperaturerhöhung bewirkt aber z. B. in Nickelbädern gleichzeitig eine Herabsetzung des Abscheidungs potentials des Nickels und damit eine Sen-

kung des Wasserstoffgehaltes und der Härte des Niederschlages neben einer Steigerung der Stromausbeute an Metall. Die Potentialerniedrigung beträgt¹⁾ im Falle der Nickelabscheidung beim Übergang von 18° auf 52° in Nickelchlorurlösungen beinahe 0,2 V, zwischen 18° und 95° sogar ca. 0,4 V bei einer Stromdichte von 0,8 A/dm². Die aus warmen oder heißen Bädern abgeschiedenen Nickelniederschläge zeigen daher auch weit seltener die sonst häufig auftretenden Poren oder Spannungen. Soweit recht starke Schichten der Eisenmetalle erzeugt werden sollen, ist die Anwendung hoher Badtemperaturen unerlässlich. Eine Temperatursteigerung bei gleicher Stromdichte vergrößert allerdings das Korn der Niederschläge, weshalb diese meistens stumpfer grau aussehen, zumal wenn die p_H -Zahl der Lösung nicht gleichzeitig gesenkt wurde.

Ein besonders großer Einfluß der Badtemperatur ist bei der Chromabscheidung aus Chromsäurebädern zu beobachten. Hier bedingt eine Temperatursteigerung eine ganz erhebliche Heraufsetzung der zur Metallabscheidung erforderlichen Stromdichten. Sie bringt daneben aber auch einen für die technische Ausnutzung des Verfahrens besonders wichtigen Wandel im Aussehen des Niederschlages, eine Erweiterung des Bereiches für die Abscheidung glänzender Niederschläge und, wieder im Gegensatz zur Nickelabscheidung, eine Herabsetzung der Stromausbeute.

Die bei niederen Badtemperaturen erhaltenen Chromniederschläge sind matt und zeigen trotz alledem auch bei stärkster mikroskopischer Vergrößerung keine ausgeprägte Kristallform. Der hohe Wasserstoffgehalt führt zu inneren Spannungen im Niederschlag, die sich äußerlich in einer schon im Bade auftretenden Rißbildung kenntlich machen. Eingehende Untersuchungen über diese Zusammenhänge zwischen Wasserstoffgehalt, Stromdichte und Badtemperatur stellte R. J. WIRSHING²⁾ an, auf die jedoch im Rahmen dieses Abschnittes nicht näher eingegangen werden kann.

Weitere charakteristische Beispiele für die Beeinflussung der Struktur finden wir bei Zinn- und Goldniederschlägen. Hier ist es im Interesse der Abscheidung dichter, fest zusammenhängender Niederschläge direkt erforderlich, bei möglichst hohen Badtemperaturen zu arbeiten, teils um die Abscheidung lockerer schwammiger Niederschläge zu vermeiden, teils um die Stromausbeute zu erhöhen.

b) Einfluß der Stromart auf die Niederschlagsform. Im allgemeinen wird in den galvanischen Betrieben zur Abscheidung von Metallüberzügen nur Gleichstrom verwendet. Die Badspannungen liegen fast stets unter 6 V, lediglich bei größeren inneren oder äußeren Widerständen sind Stromquellen noch höherer Spannungen erforderlich. Dasselbe gilt bei Hintereinanderschaltung mehrerer Bäder.

Es wurde nun bei einer Reihe spezieller Untersuchungen gefunden, daß die Niederschlagsform sich nicht nur durch die Höhe der Stromdichte beeinflussen läßt, sondern auch durch künstlich herbeigeführte zeitliche Schwankungen oder kurzfristige Unterbrechungen. Da in den meisten Fällen die Polarisationserscheinungen und damit die Begrenzung der höchstanwendbaren Stromdichten und die Niederschlagsform in ursächlichem Zusammenhang mit der Metallionen-Konzentration in nächster Nähe der Kathode stehen, hat man versucht, die Konzentrationspolarisation durch zeitliche Unterbrechungen des Stromes oder wenigstens durch Herabsetzung der Stromdichte aufzuheben oder zu erniedrigen. Diese Aufgabe ließ sich auf verschiedenen Wegen lösen. G. ELSSNER³⁾ faßte sie folgendermaßen zusammen:

Zu einer Kornverfeinerung des Niederschlages führen

1. die mechanische Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes, so daß also nur Stromimpulse angewandt werden, deren Stromstärke plötzlich wieder auf Null sinkt,

¹⁾ FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 355.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 89/92. — ³⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 38.

2. die pulsierende Schwächung und Steigerung der Stromdichte durch zeitliche Änderung des äußeren Widerstandes mit geringen Perioden,
3. Überlagerung des elektrolysierenden Gleichstromes durch Wechselstrom.

Diese drei Arbeitsweisen werden durch die folgenden Diagramme dargestellt (Abb. 28a-c). Je nach den angewandten mechanischen Hilfsmitteln werden die Stromstärken bei Fall 1 und 2 in den einzelnen Schaltphasen gleich hoch sein oder bei Änderung der äußeren Widerstände sich in ihrer Höhe unterscheiden. Bei der Durchführung des Verfahrens nach Punkt 3 kann man die Größe des Wechselstromes nun so wählen, daß sie die Gleichstromkurve nicht völlig auslöscht, wodurch dem Diagramm b ähnelnde Stromstärke-Schwankungen mit großer Periodenzahl resultieren, oder auch so groß, daß die Stromrichtung, wie in Abb. 28c gezeigt, für ganz kurze Zeitspannen wieder umgekehrt wird.

Die äußerliche Wirkung der vorstehend beschriebenen Maßnahmen, die auf einer gewissen Aufhebung der Polarisation an beiden Elektroden beruht, ist verschieden und soll im nachfolgenden an Hand einiger Beispiele näher beschrieben werden, soweit es die Abscheidung von Metallniederschlägen betrifft.

Eine mechanische Unterbrechung des Stromes in mehr oder weniger kurzen Zeitintervallen wurde z. B. vorgeschlagen für das Arbeiten mit cyanidischen Silberbädern, bei denen unter normalen Bedingungen, d. h. in leicht angewärmten, ruhenden Bädern, praktisch nur Stromdichten von ca. $0,3 \text{ A/dm}^2$ für die Abscheidung stärkerer Schichten ausgenutzt werden können. Durch Zwischenschaltung

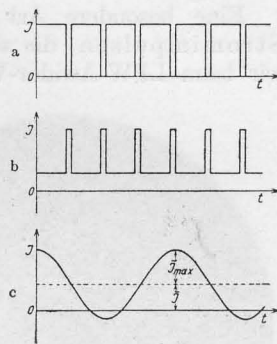
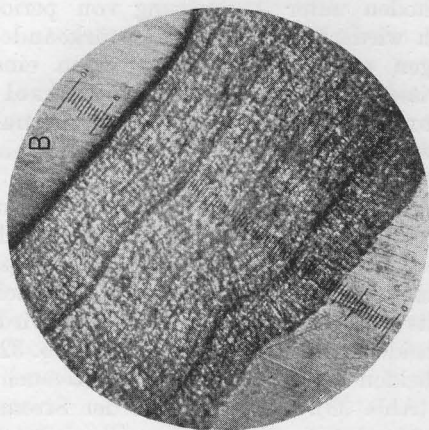
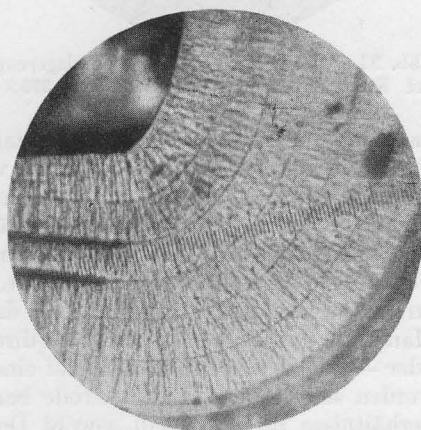


Abb. 28.

Abb. 29. Schichtbildung bei der Drahtverzinkung. $250\times$.Abb. 30. Schichtenbildung im Nickelniederschlag durch mehrmaliges Herausnehmen während der Abscheidung. $400\times$.

eines rotierenden Schalters, der den Stromfluß ca. 30–50mal pro Minute unterbricht, war es möglich, die Stromdichte im gleichen Elektrolyten um etwa 100% zu erhöhen.

Während sich etwaige Schichtbildungen bei den Silberniederschlägen nicht aufdecken lassen, führen z. B. die in einer Drahtverzinkungsanlage bei langgestreckter Bauart nicht zu umgehenden Verteilungen der Stromzuführungen schon zu einer Schichtbildung im Niederschlag, die allerdings hier keinen nachteiligen Einfluß ausübt (Abb. 29), im Gegensatz zu der sich in einer Erhöhung der inneren Span-

nungen äußernden Wirkung von zeitlichen Stromunterbrechungen oder Stromschwankungen bei der Abscheidung des Nickels (Abb. 30). Die ersteren veranlassen, wie ersichtlich, eine deutliche Unterbrechung des Kristallwachstums.

Es wurde sogar versucht, durch kurzzeitige Umkehrung des Stromes den Wasserstoffgehalt von Nickelplastikniederschlägen herabzusetzen¹⁾. Auch hier sind eine ausgeprägte Schichtbildung und Unterbrechung des normalen Kristallwachstums die Folge, die natürlich die angestrebte Verbesserung vereiteln (Abb. 31).

Eine besondere Art der Ausnutzung von zeitlich verschieden großen Stromimpulsen, die sich periodisch in rascher Reihenfolge wiederholen, finden wir beim LPW-Awidor-Verfahren²⁾. Der Erfinder A. WINKLER hat erstmalig er-

kannt, daß es möglich ist, auf diesem Wege z. B. Gold-Nickellegierungen herzustellen, bei denen der Nickelgehalt etwa 10mal so groß ist als beim Arbeiten in ruhenden Bädern mit konstantem Gleichstrom. Der Erfolg liegt nicht nur darin, daß die sonst beim Arbeiten mit höheren Stromdichten erzeugten Niederschläge nicht mehr schwammig, sondern vollkommen dicht ausfallen, sondern daß auch das Aussehen der Niederschläge durch die Legierungsart weitgehend variiert werden kann.

Die vorstehend angeführten Arbeitsmethoden unter Ausnutzung von periodisch wiederkehrenden Stromstärkeänderungen oder Umkehrungen finden eine gewisse Parallele in dem Wechselstrom-Überlagerungsverfahren, nur

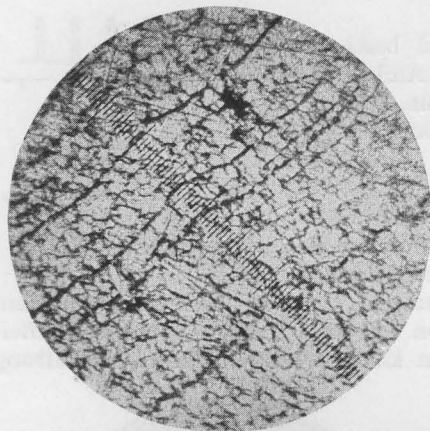


Abb. 31. Schichtbildung und Oxydeinlagerung bei Stromumkehrung im Nickelbad, 375 $\times$.

daß hier die Periodenzahl pro Zeiteinheit wesentlich größer ist als bei den rein mechanischen Regelungen mit Hilfe von Unterbrechern oder Schaltwalzen.

H. C. COCKS³⁾ brachte eine ausführliche Darstellung dieses zunächst etwas verwickelt erscheinenden Verfahrens. Für den vorliegenden Zweck kommt praktisch nur symmetrischer Wechselstrom in Frage. Das Wechselstrom-Überlagerungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wechselstromquelle zusätzlich an ein galvanisches Bad anschließt, das bereits von Gleichstrom durchflossen wird. Man kann dabei den Wechselstrom direkt an beide Elektroden anschließen (Abb. 32) oder — sofern nur der Einfluß auf einen der beiden Elektrodenvorgänge untersucht werden soll — eine Hilfselektrode benutzen (Abb. 33). Zur Kontrolle der Stromverhältnisse benötigt man sowohl Drehspulinstrumente, die nur den Gleichstrom (I_{gl} bzw. V_{gl}) anzeigen, als auch Weicheisen- oder Hitzdrahtinstrumente, die den Gesamtstrom (I_{ges} bzw. V_{ges}) anzeigen. Zwischen den abgelesenen Werten I_{ges} und I_{gl} besteht folgende Beziehung:

$$I_{ges} = \sqrt{I_{gl}^2 + I_w^2} \quad \text{oder} \quad I_w = \sqrt{I_{ges}^2 - I_{gl}^2}.$$

COCKS wies darauf hin, daß bei dieser Überlagerung je nach dem Verhältnis zwischen Gleichstrom und Wechselstrom ein unsymmetrischer Wechselstrom oder ein pulsierender Gleichstrom entsteht.

¹⁾ F. A. HOLT: A. P. 1534709 v. 21. 4. 1925.

²⁾ Siehe Teil II C bei „Gold“.

³⁾ Metal Ind., Lond. 34 (1929) S. 396/8.

Pulsierender Gleichstrom wird stets dann erhalten, wenn der für I_w angegebene Quadratwurzelwert = die effektive Stromstärke kleiner als $\frac{I_{gl}}{\sqrt{2}}$ ist. In diesem Falle

schwankt zwar die Stromstärke des das Bad durchfließenden Stromes periodisch, doch wird die Kathode niemals zur Anode und die Anode niemals zur Kathode.

Eine solche periodische Umpolung tritt jedoch ein, sobald der Quadratwurzelwert für den Wechselstrom (I_w) größer als $\frac{I_{gl}}{\sqrt{2}}$ gewählt wird. In diesem Falle

ergibt sich im Bade ein unsymmetrischer Wechselstrom, wie in Abb. 28c skizziert. Wie auch bei den mechanisch durchgeführten Stromunterbrechungen bzw. Stromumkehrungen konnte durch diese Art der Wechselstromüberlagerung in verschiedenen Bädern eine weitgehende Herabsetzung der Polarisierung und Beeinflussung der Niederschlagsstruktur herbeigeführt werden.

Die nach dieser Methode durchgeführten Versuche bestätigten, daß die depolarisierende Wirkung der Wechselstromüberlagerung nicht von der Wechselstromstärke, sondern von dem Überlagerungsverhältnis abhängt und nur dann eintritt, wenn die folgende Gleichung erfüllt wird:

$$\sqrt{I_{ges}^2 - I_{gl}^2} \geq \frac{I_{gl}}{\sqrt{2}} \quad \text{oder} \quad \sqrt{2(I_{ges}^2 - I_{gl}^2)} \geq I_{gl}.$$

Bei der Nickelabscheidung hatte man gehofft, durch die Überlagerung von Wechselstrom denselben Effekt wie durch depolarisierende Oxydationsmittel zu erzielen. Es zeigte sich aber, daß der größere Einfluß auf der Anodenseite liegt, wo das Auflösungspotential etwas erniedrigt wird. COCKS gibt an, daß der Nickelniederschlag mit steigender Wechselstromstärke deutlich körniger wird, während dies durch die Untersuchungen von N. ISGARISCHEW und N. KUDRJAWZEW¹⁾ nicht bestätigt werden konnte. Die Wasserstoffentwicklung steigt etwas bei gleichzeitigem Sinken der Stromausbeute an Nickel, das jedoch in seiner Abscheidungsform nicht verändert wird. Der Einfluß ist bei niedriger Periodenzahl im allgemeinen größer als bei hoher Periodenzahl, was in Hinsicht auf die Aufhebung der Polarisationsursachen und die begrenzte Geschwindigkeit dieser Vorgänge erklärlich ist. G. ELSSNER²⁾ prüfte die Anwendbarkeit des aussichtsreichen Verfahrens bei cyanidischen Silberbädern. Der Erfolg war ein recht guter im Verhältnis zu den Verbesserungen, die durch die vorgenannten mechanischen Hilfsmittel erreicht werden konnten. Die Abb. 34a und b zeigen die Auswirkung der Wechselstromüberlagerung auf die

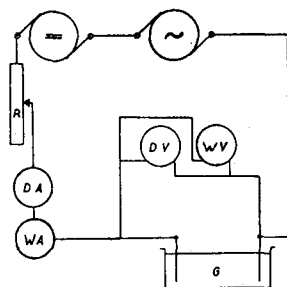


Abb. 32.

DA = Drehspulampere-
WA = Weicheisenampere-
DV = Drehspulvoltmeter
WV = Weicheisenvoltmeter
R = Widerstand

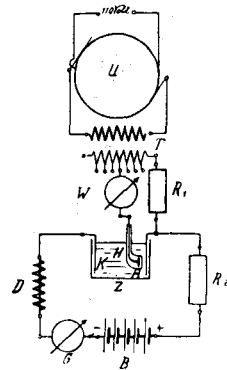


Abb. 33.

U = Umformer
T = Transformator
W = Weicheisenampere-
meter
R = Widerstand
D = Drosselspule
G = Drehspulampere-
meter
B = Batterie
Z = elektrolytisches
Bad
K = Kathode
A = Anode
H = Hilfelektrode

¹⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 131/5; vgl. a. H. STÄGER: Helv. chim. Acta 3 (1920) S. 584/613; V. KOHLSCHÜTTER: Helv. chim. Acta 3 (1920) S. 614/20; S. A. TUCKER u. H. G. LOESCH: Industr. Engng. Chem. (1917) S. 841/5.

²⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 39.

Höhe der anwendbaren Stromdichte und die überraschende Kornverfeinerung. Eine industrielle Auswertung dieses Verfahrens ist jedoch zur Zeit noch nicht erfolgt. Das einzige praktische Anwendungsgebiet, auf dem die Wechselstromüberlagerung eingeführt wurde, dürfte das WOHLWILL-Goldscheide-Verfahren¹⁾ sein, bei dem gleichfalls der Vorteil der Verbesserung der Anodenlöslichkeit ausschlaggebend war.

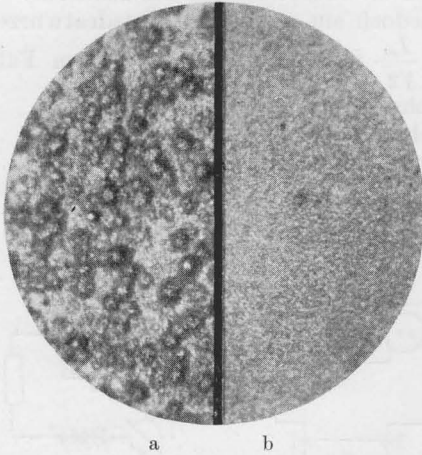


Abb. 34. Silber aus cyanidischem Bade, 28° C.
 $i_k = 1,35 \text{ A/dm}^2$, $120 \times$.
 a) normaler Gleichstrom. b) mit Wechselstromüberlagerung.

c) Einfluß der Badbewegung auf die Struktur. Eine Bewegung des Bades oder umgekehrt der Elektroden im Bade wird allgemein zwecks Ausnutzung höherer Stromdichten im praktischen Betriebe durchgeführt. Diese beiden Faktoren sind daher in ihrer Wirkung auf die Struktur eng verbunden. Bei gleicher Stromdichte tritt in bewegten Bädern gegenüber dem Arbeiten in ruhenden Elektrolyten eine Kornverfeinerung auf, da das Wachstum der Kristalle gestört wird.

Die zur Bewegung des Bades oder der Elektroden dienenden Hilfsmittel wie Druckluftinjektor, Schlittenapparate, Wander- und Ringbäder werden noch in einem besonderen Abschnitt besprochen. Den Einfluß der Bewegungsgeschwindigkeit

im Bade auf die Struktur zeigen besonders deutlich die Abb. 35 und 36 von Niederschlägen aus Walzenverkupferungsanlagen.

Reversierwanderbäder bezwecken die Vermeidung von einseitig ausgebildeten bzw. verschieden starken Silberniederschlägen, Scheitelversilberungs-Apparate das Sichtbarwerden besonderer Niederschlagsverstärkungen.

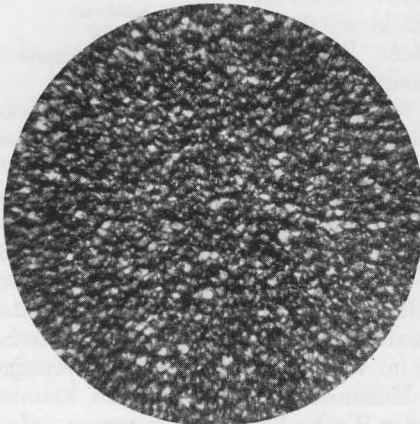


Abb. 35.
 20 A/dm^2 , $0,7 \text{ m/sec}$, $50 \times$.

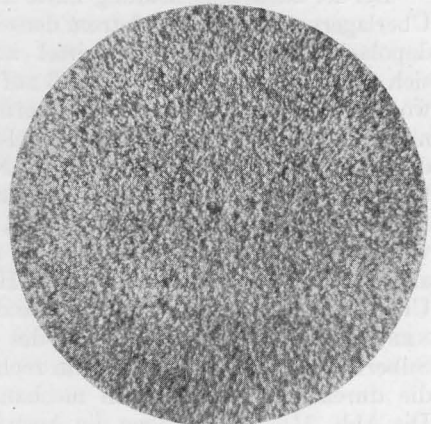


Abb. 36.
 20 A/dm^2 , $4,5 \text{ m/sec}$, $50 \times$.

¹⁾ Nordd. Affinerie, Hamburg: E. P. 6276 v. 16. 3. 1909; DRP. 207555 v. 22. 9. 1908; Z. Elektrochem. 16 (1910) S. 25.

Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch die Anwendung des sog. Spritzverfahrens zur Herstellung stärkerer Niederschläge auf begrenzten Kathodenflächen. Der Niederschlag baut sich praktisch nur dort auf, wo der Flüssigkeitsstrahl direkt auftrifft, also nicht etwa auf der ganzen benetzten Oberfläche. Bei stehenden Kathoden entspricht die Niederschlagsfläche dem Querschnitt des aufprallenden Flüssigkeitsstrahles. Die Niederschläge werden infolge der raschen Elektrolytbewegung äußerst feinkörnig¹⁾.

d) Einfluß des Stromlinienverlaufs auf die Struktur. Die Ausbildung von runden Knospen und verästelten Niederschlägen wurde schon erwähnt. Bei weniger empfindlichen Bädern ist im allgemeinen eine Erhöhung der Niederschlagsstärke an Spitzen und Kanten festzustellen. Besonders deutlich ist der Einfluß des Strom-

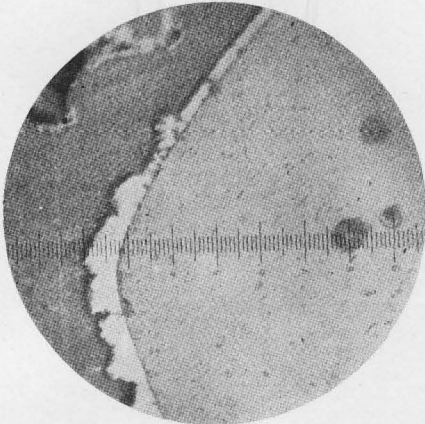


Abb. 37.

Chrom-Niederschlag. Knospenbildung. 240 $\times$.

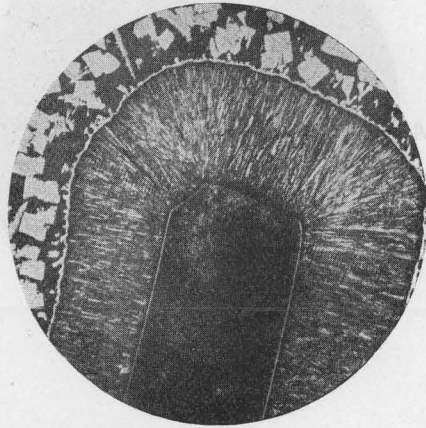


Abb. 38.

Kupferniederschlag. Niederschlagsstruktur an scharfen Kanten. 100 $\times$.

linienverlaufs und der sogenannten Spitzenwirkung an Kupferniederschlägen zu beobachten (vgl. Abb. 37 und 38 über die Knospenbildung an Kupfer- und Chromniederschlägen).

In der Praxis werden aber möglichst gleichmäßig auf die ganze Oberfläche verteilte Niederschläge mit gleichbleibender Struktur gewünscht. Das Ziel kann erreicht werden durch Anbringung metallischer Abblendstreifen, die in der Nähe scharfkantiger Gegenstände eingehängt werden. Bei der Galvanisierung von Walzen setzt man beispielsweise Abblendscheiben an den Stirnflächen auf. Schwammige Abscheidungen infolge ungenügender Stromdichten in weit zurückliegenden Winkeln und Hohlräumen lassen sich wieder durch Anbringen von Hilfs- oder Wanderanoden vermeiden. In den vorstehend schon erwähnten Wanderbädern findet erklärlicherweise auch durch den herbeigeführten Wechsel des Stromlinienverlaufs eine Egalisierung der Niederschlagsverteilung und damit der Struktur statt.

Schließlich sei noch auf die Auswirkung der Stromzuführung selbst hingewiesen, die auch mit dem abgeschiedenen Metall überzogen wird, dadurch an Stärke zunimmt und schließlich an der Auflagestelle als Stromblende wirkt. Bei Nickel- und Kupferniederschlägen finden wir daher sehr oft an diesen Stellen glänzende „Höfe“, bei

¹⁾ FR. EICHLEITER: Ö. P. 107 845 v. 15. 6. 1927.

stärkeren Metallaufgaben außerdem sichtbare Markierung infolge schwächerer Ausbildung des Niederschlages (Abb. 39).

e) **Strukturbeeinflussung durch Bearbeitung während der Abscheidung.** Im allgemeinen werden die Oberflächen der galvanisierten Teile erst nach der vollständigen Abscheidung durch Polieren geglättet, sofern man nicht durch geeignete Wahl der Elektrolyte schon glänzende Niederschläge erzeugt hat.

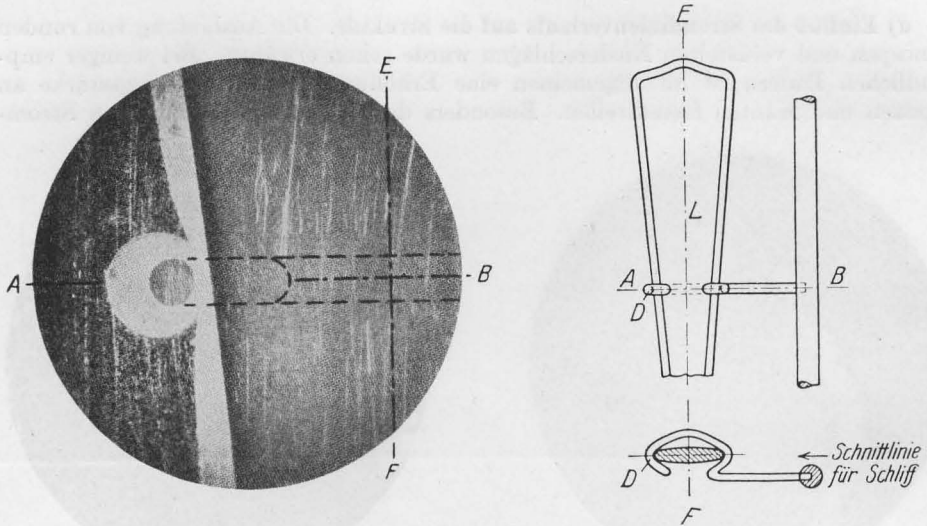


Abb. 39.

In vielen Fällen ist es nun nicht möglich, Niederschläge großer Dicke in einem Arbeitsgang abzuseiden, weil die mit der Zeit sich immer mehr vergrößernden Unebenheiten schließlich zu Knospen auf den Flächen o. dgl. auswachsen. In solchen Fällen hat man sich dadurch geholfen, daß die Oberflächen nach Erreichung

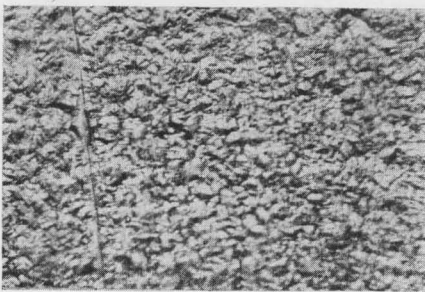


Abb. 40. Ohne mechanische Glättung. 370×.

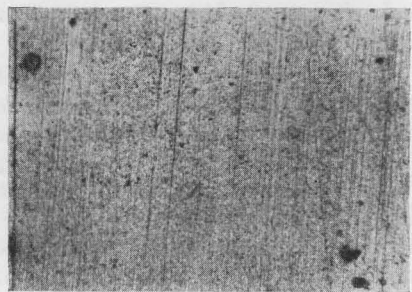


Abb. 41. Mit Achatglättung. 370×.

Kupferplastik-Niederschlag (gleiche Stromdichte).

einer gewissen Niederschlagsstärke glatt geschliffen oder gebürstet oder gekratzt werden und dann erst die weitere Abscheidung erfolgt. Die Umständlichkeit eines solchen Verfahrens liegt auf der Hand. Man hat daher auch eine Glättung bzw. Beeinflussung der Struktur durch mechanische Bearbeitung während der Abscheidung zu erreichen versucht (Abb. 40, 41).

Im Kapitel „Galvanoplastik“ werden verschiedene solcher Einrichtungen, wie Achatstein-Glättung oder Achatdruckwalzenglättung, beschrieben. Auch die gegenseitige Reibung der auf verschiedenen Teilen wachsenden Niederschläge wird mit Erfolg ausgenutzt, z. B. beim Walzenaufkupferungsverfahren oder den Massengalvanisiermethoden, bei denen auch ein gegenseitiges Scheuern der Teile stattfindet.

3. Beeinflussung der Struktur durch das Grundmetall.

a) **Einfluß der Vorbearbeitung der Kathode.** Eines der charakteristischsten Merkmale der galvanischen Abscheidung der Metalle ist die Tatsache, daß die Gestalt der Kathodenoberfläche, soweit wir sie mit bloßem Auge, allenfalls unter geringer Vergrößerung erkennen können, in allen Einzelheiten genau wiedergegeben wird. Es bleiben daher alle Unebenheiten wie Kratzer und hervorstehende Spitzen o. dgl. erhalten; sie werden nicht ausgeglichen, sondern bei sehr stark aufgetragenen Metallüberzügen noch verstärkt. Wünscht man daher feinkörnige glatte Niederschläge, so ist als Grundbedingung zu beachten, daß die Oberflächen zunächst sauber geschliffen und vorgepoliert werden. Als zweiter Faktor ist dann die Eigenart der Struktur der Metallabscheidung in Rechnung zu ziehen. Niederschläge mit deutlich ausgeprägtem Kristallgefüge werden stets mehr oder weniger matt aussehen. Spiegelglänzende Metallabscheidung, wie sie z. B. bei der Glanzverchromung gewünscht wird, läßt sich erklärlicherweise auch nur auf spiegelglänzend vorgepolierter Kathodenfläche erreichen. Störungen können dann noch auftreten als Folge von Reaktionen des Kathodenmaterials mit dem betreffenden Elektrolyten, wie z. B. bei der direkten Verchromung von Zink-, Cadmium- oder Silberoberflächen.

Bei Kathoden aus nichtleitendem Material, z. B. Wachsmatrizen, ist die Art des Leitendmachens von größtem Einfluß auf die Struktur bzw. die Wiedergabe der Feinheiten. Jahrzehntlang hat man dieses Material nur durch Bürsten mit feinstem Galvanographit leitend gemacht. Die Graphitteilchen sind aber immer noch größer als die ersten Kupferkriställchen. Sie bleiben zum Teil im Kupferniederschlag eingelagert. Einen Wandel und eine wesentliche Verbesserung der Reproduktionstechnik brachte die Anwendung der Kathodenzerstäubung für die Zwecke des Leitendmachens. Damit sind wir bereits in den Bereich der mikroskopischen Feinheiten der Kathodenoberfläche eingegangen.

b) **Einfluß der Kristallstruktur der Kathode.** In der näheren Beschreibung der Metallabscheidung konnte gezeigt werden, daß wir es mit einem Kristallisationsvorgang zu tun haben. Eine Parallele zum Wachstum der Salzkristalle zeigt sich nun überraschenderweise in einer verschiedentlich auftretenden Beeinflussung der Kristallform durch das Grundmetall. In derselben Art, wie die Kristallbildung in Salzlösungen durch das Vorhandensein oder Einbringen von einzelnen Kristallen der betreffenden Salzart eingeleitet oder gefördert werden kann, weil diese Kristalle weiterwachsen, findet auch bei der galvanischen Abscheidung einzelner Metalle eine Fortsetzung der Kristallstruktur statt, wenn die Kathodenoberfläche eine solche ausgeprägte Struktur aufweist. Grundsätzlich ist hier zu unterscheiden zwischen gleichen und fremdartigen Kathodenmetallen. Die Einflüsse der ersteren sind weit häufiger und wurden insbesondere von W. BLUM und H. S. RAWDON¹⁾ sowie V. KOHLSCHÜTTER und F. JAKOBER²⁾ untersucht, nachdem wohl HOGABOOM als erster auf die Fortsetzung der Struktur des Walzkupfers durch den aufgetragenen Kupferniederschlag hingewiesen hatte.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 305/12.

²⁾ Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 290/308.

W. BLUM und H. S. RAWDON¹⁾ kennzeichnen die Vorgänge „Kristallkeimbildung und Weiterwachsen derselben“ dahin, daß ein aus einem Ion entladenes Metallatom entweder sich in einer Lage abscheiden kann, die nicht bestimmt ist durch das Gitter bereits vorhandener Kristalle, oder in einer Lage, die durch ein solches bestimmt ist. Im ersten Falle handelt es sich um das Auftreten eines neuen Kristallkeimes an irgendeiner Stelle der Kathode, im zweiten Falle um die gesetzmäßige Weiterentwicklung des Wachstums eines schon vorhandenen Kristalles.

Am reinsten tritt der Vorgang der ungeordneten Metallabscheidung hervor, wenn ein Metall auf einer ihm artfremden Kathode abgeschieden wird. Sofern aber die zunächst entstehenden Kriställchen weiterwachsen können, wird im all-

gemeinen die zunächst ungeordnete Abscheidung sehr bald auch von der geordneten begleitet oder ersetzt werden.

Wird dagegen ein Metall auf einer ihm artgleichen Kathode niedergeschlagen, so wachsen die Kristalle der Unterlage stetig weiter, sofern nur solche von einigermaßen guter Ausbildung ihre Flächen in ungestörter Berührung dem Elektrolyten darbieten. Die gewöhnlich als Kathoden benutzten gewalzten Bleche oder gar polierte Oberflächen sind in ihrem Gefüge durch diese Bearbeitung zu weit zertrümmert, als daß ein Weiterwachsen gegebener Kristalle eintreten könnte. Gegossenes oder angelassenes Walzkupfer läßt aber diese Erscheinung klar hervortreten, nachdem durch Ätzen z. B. in Säuren das Gefüge bloßgelegt ist (Abb. 42²⁾). V. KOHL-

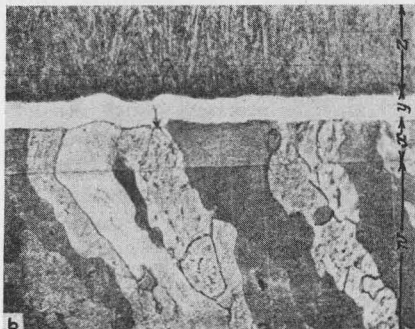


Abb. 42. Weiterwachsen der Kristalle einer Kupferkathode nach dem Ätzen.
w = Kathode, x = Kupferniederschlag,
y = Nickelzwischenschicht, z = neues Kristallwachstum.

SCHÜTTER und F. JAKOBER³⁾ zeigten, daß andererseits in Bädern, aus denen üblicherweise sehr grobkristalline Niederschläge erhalten werden, sofort feinkristalline Abscheidungen erfolgen, sobald als Grundlage ein auf galvanischem Wege hergestellter feinkörniger Niederschlag des gleichen oder eines fremden Metalles dient.

F. FOERSTER und Mitarbeiter⁴⁾ beschrieben die Fortsetzung z. B. der Eisblumenstruktur von Weißblech bei der Abscheidung des Cadmiums und Zinns. Schließlich gehört hierher in gewisser Beziehung auch die Vorverzinkung aus alkalischen Bädern bei stark profilierten Gegenständen, da auf der feinkörnigen festen Zinkunterlage dann auch bei der Verstärkung in sauren Bädern selbst bei kleinen Stromdichten weit weniger die Gefahr der Zinkschwamm-bildung besteht.

A. W. HOTHERSALL und G. E. GARDAM⁵⁾ untersuchten die Auswirkung der Struktur des Grundmetalles auf die Abscheidung von Glanznickelniederschlägen. Sie zeigten, daß auf mechanisch polierten Messing- oder Kupferkathoden die Glanznickelniederschläge auch bei größten Schichtstärken spiegelglänzend ausfallen. Auf elektrolytisch polierten Oberflächen, besonders bei zuvor ausgeglühten, also sehr grob kristallisierten Metallen, erscheinen sie nur teilweise glänzend bis zu einer

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 397/425.

²⁾ W. BLUM u. H. S. RAWDON: Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 305/12.

³⁾ Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 290/308.

⁴⁾ F. FOERSTER u. K. KLEMM: Z. Elektrochem. 35 (1929) S. 409/26; F. FOERSTER u. H. DECKERT, Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 901/23.

⁵⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc., Vordruck 26. 4. 1939.

Schichtstärke von 0,00125 mm. Der Glanz nimmt eigentümlicherweise zu mit wachsender Niederschlagsstärke und wird vollständig bei einer Dicke von 0,007 bis 0,01 mm. Hieraus geht also hervor, daß die Korngröße des Grundmetalles einen ausgesprochenen Effekt auf den Glanz dünner Glanzniederschläge ausübt. Ferner erstreckt sich die Auswirkung einer groben Kristallstruktur des Grundmaterials auf einen feinkörnigen Niederschlag über einen größeren Schichtstärkebereich als diejenige eines feinkörnigen Grundmaterials.

c) **Einfluß der Grundmaterialbeschaffenheit auf die Struktur.** Bei der Betrachtung dieser Erscheinungen ist an erster Stelle in Erinnerung zu rufen, daß die ersten Metallkristallkeime bei der elektrolytischen Abscheidung sich zunächst nur auf leitenden Kathodenflächen aufsetzen können. Nichtmetallische Einschlüsse, z. B. von Formsand in Gußeisen, oder Poren und Risse, in denen sich Fett oder Schmutz festgesetzt hat, werden daher zunächst zu einer Unterbrechung in dünnen Niederschlägen führen, die bei gut kriechenden Metallen, z. B. Kupfer aus sauren Bädern, mit der Zeit überwuchert werden. Solche Fehlstellen sind bei Anfertigung eines mikroskopischen Querschliffes ohne weiteres feststellbar und zugleich auch der Einfluß auf die Wachstumsrichtung der Kristalle. In anderen Fällen, vornehmlich bei der Nickelabscheidung, bleibt aber meistens eine Pore im Niederschlag bestehen, Wasserstoffbläschenansatz ist fast regelmäßig die Folge und damit wieder die beschriebene Störung¹⁾ im Kristallwachstum. Zieht man einen auf solcher fehlerhaften Kathodenoberfläche abgeschiedenen Metallüberzug ab oder prüft ihn nach den später angegebenen Methoden, so sind die Unterbrechungen sehr leicht zu erkennen. Infolgedessen ist es ratsam, Graugußteile, vor allem wenn sie nicht vollständig geschliffen sind, zunächst mit einem Kupferniederschlag zu überziehen und dann erst den Nickelniederschlag aufzutragen. Eine häufig auftretende Ursache für solche Fehlstellen ist auch das Einpressen von Poliermitteln in weiche Metalloberflächen.

Bei der Abscheidung von Chrom spielen derartige nichtmetallische Einschlüsse, vor allem Kohlenstoff oder Carbide und Silicide, eine ganz entscheidende Rolle, da hier die Chromabscheidung unter allen Umständen ausbleibt, und zwar infolge Herabsetzung der Wasserstoffüberspannung sogar in einem über die eigentliche Fehlstelle hinausgehenden Ausmaß. Ähnliche Verhältnisse liegen vor bei Versuchen, stark kohlenstoffhaltiges Gußeisen in cyanidischen Bädern zu verzinken. Festhaftende Niederschläge lassen sich hierauf nur aus sauren Bädern abscheiden.

d) **Beeinflussung der Struktur durch Legierungsbildung bei der Abscheidung.** Die Möglichkeit einer Legierungsbildung zwischen dem Grundmetall und dem abgeschiedenen Niederschlage wurde im Abschnitt über die Haftfestigkeit bereits kurz erwähnt. In gleicher Weise, wie sich die Kristallformen von Zink oder Kupfer von denen des Messings unterscheiden, wird natürlich auch die Struktur solcher Niederschläge im Legierungsfalle zunächst eine andere sein; dann allerdings ist mit einem normalen Kristallwachstum in der Eigenart des betreffenden Metalles zu rechnen. Im allgemeinen wird der flüssige Aggregatzustand der Metalle als wichtigste Vorbedingung für die Möglichkeit der Legierungsbildung angesehen. Zwei Metalle werden um so eher zur Legierungsbildung neigen, je niedriger ihre Schmelzpunkte liegen. Die Tendenz zur Legierungsbildung ist daher bei den sogenannten Weichmetallen Zink, Cadmium, Zinn und Blei wesentlich größer als bei Nickel, Kupfer oder Eisen, und läßt sich durch geringe Temperaturerhöhung steigern. Tritt nun wie im Falle einer durch Eintauchen in eine Quecksilberlösung verquickten Metall-

¹⁾ Siehe S. 61/2.

kathode gar noch eine flüssige Phase auf, dann wird die Legierungsbildung auch schon bei Zimmertemperatur vor sich gehen und eine um so innigere „Verschweißung“ des Grundmetalles mit dem aufgetragenen Niederschlag die Folge sein. Zu große Mengen an abgelagertem Quecksilber können einen störenden Einfluß auf die Kristallstruktur über größere Schichtstärken des abgeschiedenen Metalles ausüben. Ein Beispiel hierfür ist die körnige Silberabscheidung bei zu starker Verquickung.

Zum Teil treten die Legierungsbildungen nicht sofort bei der Abscheidung des Überzugsmetalles auf, sondern erst nach mehrmonatiger Lagerung oder Benutzung. Eine Legierungsbildung zwischen Zink und Eisen, wie sie z. B. bei der Feuerverzinkung in jedem Falle und besonders bei hohen Verzinkungstemperaturen zu erkennen ist, läßt sich bei dem bei normaler Temperatur abgeschiedenen Zink auch unter starker mikroskopischer Vergrößerung nicht feststellen.

4. Beeinflussung der Niederschlagsstruktur durch Nachbehandlung der galvanisierten Teile.

a) **Mechanische Behandlung nach der Abscheidung.** Die beschriebene mechanische Bearbeitung während der Abscheidung kann selbstverständlich auch erst am Schluß des Niederschlagsverfahrens vorgenommen werden. Bei relativ harten

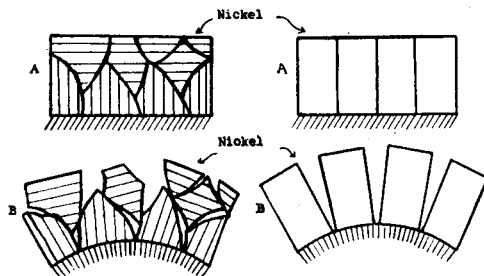


Abb. 43. Schema der Biegebeanspruchung bei verschiedenen kristallisierten Niederschlägen.

Metallen und groben Kristallstrukturen ist dies jedoch infolge der schwierigen Deformierung der Kristalle mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Abgesehen vom Kratzen und Polieren der Niederschläge begegnen wir einer beträchtlichen Strukturbeeinflussung bei einer querschnittsvermindernden, nachträglichen Bearbeitung der galvanisierten Teile z. B. durch Walzen von Blechen oder Ausziehen von Drähten. Aber auch schon das Biegen und vor allem das Tiefziehen bewirken einen beträchtlichen Eingriff in die Struktur der aufgetragenen Metallschichten. F. P. ROMANOFF¹⁾ zeigte, daß der aus konischen Kristallen gebildete Niederschlag einer Biegung gut folgen kann, ohne daß das Grundmetall freigelegt wird, während dies bei den harten Niederschlägen mit der fibrösen, säulenartigen Struktur nicht der Fall ist. Er veranschaulichte dies an Hand der schematischen Darstellung (Abb. 43). Die Abbildungen 44 und 45 zeigen besonders klar das geschilderte Verhalten bei der Tiefziehung mit dem ERICHSON-Apparat an Hand verschiedener Nickelniederschläge.

b) **Thermische Nachbehandlung.** Eine solche Nachbehandlung kann verschiedene Auswirkungen haben, unter denen die Härtebeeinflussung, Rekristallisationserscheinungen und Legierungsbildungen infolge Diffusion die beachtenswertesten sind.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 65 (1934) S. 385/401.

Es ist bekannt, daß die Härten unserer Werkstoffe ziemlich beträchtlich voneinander abweichen, auch wenn sie alle im ausgeglühten Zustand vorliegen. Diese Härteunterschiede sind nun bei den galvanisch abgeschiedenen Metallen noch weit umfangreicher. H. FISCHER¹⁾ weist darauf hin, daß sich grundsätzlich mit galva-



Abb. 44. Konisches Kristallgefüge.
Weicher Niederschlag. 40 ×.

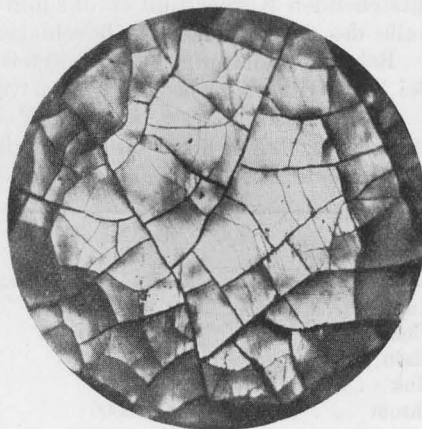


Abb. 45. Fibröses Gefüge.
Harter Niederschlag. 40 ×.

nischen Überzügen Härten erreichen lassen, wie sie durch Kaltverformung der Metalle in vielen Fällen niemals erzielt werden können. In der graphischen Darstellung Abb. 46 sind die Brinellhärten dieser beiden Metallgruppen miteinander verglichen. Die überaus hohe Härte der galvanischen Überzüge erklärt sich aus der Tatsache, daß sich das Gefüge in einem Zwangszustand befindet und häufig außerordentlich hohe innere Spannungen aufweist. Teilweise wird die Härte auch durch in das Gitter eingebaute kleine Mengen von Fremdkörpern (Oxyden) oder Wasserstoffeinlagerung bewirkt.

Dieser Wasserstoff liegt nun, wie schon im Abschnitt über die Strukturbeeinflussung durch denselben dargelegt, in einer labilen Verbindung mit dem Metall vor und kann durch eine thermische Nachbehandlung ganz oder teilweise wieder ausgetrieben werden. Man benutzt dieses Hilfsmittel beispielsweise bei vernickelten oder verchromten Stahlgegenständen, die ihre ursprüngliche Elastizität wieder erhalten sollen.

G. TAMMANN und H. JAACKS²⁾ zeigten in einer äußerst interessanten Arbeit über den Zustand der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle, daß durch das Erhitzen der Niederschläge die zumeist faserige Struktur derselben nach und nach in eine körnige übergeht, wobei die Härte allerdings nicht auf die normale im weichen Zustande der sonst üblichen Werkstoffe herabsinkt. Es findet also fast der gleiche

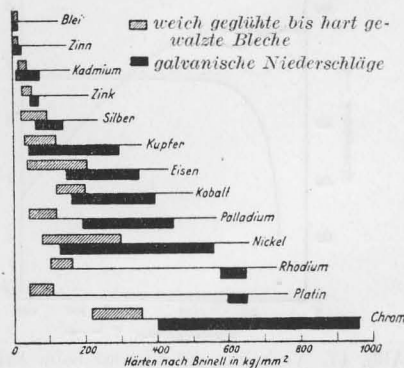


Abb. 46. Härten kalt verformter Metalle und galvanischer Überzüge.

¹⁾ Metallwirtsch. 18 (1939) S. 613/6, 631/4.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) S. 249/60.

Übergang zu den Eigenschaften des weichen Metalles statt wie bei der Ausglühung eines durch Kaltverformung in einen Zwangszustand gebrachten harten Metalles.

Beim Elektrolytkupfer findet der Beginn der Umwandlung der großen keulenförmigen Kristalle in abgerundete Körner schon bei Erhitzung über 250° statt. Die entstehenden Körner sind ca. 0,2 mm groß. Bei 700° sind die keulenförmigen Kristalle des galvanischen Niederschlages vollständig verschwunden.

Bei dem feinfaserigen Elektrolyteisen ändert sich die Struktur bis zu 600° nicht. Bei 700° tritt aber ein neues Korn von ca. 0,1 mm Durchmesser auf.

D. J. MACNAUGHTAN und A. W. HOTHERSALL¹⁾ brachten gleichfalls Untersuchungsergebnisse über die Abhängigkeit der Struktur von der Glühtemperatur. Die folgende Tabelle über die Härte einiger Metalle in ihrem Naturzustand stammt

Metall	H ₂ -Gehalt ²⁾ Vol.-%	Naturzustand	Härte ¹⁾	
			geglüht	gewalzt
Kupfer	1×10^{-3}	40-60	40	100
Nickel	100- 500	125-550	70	300
Eisen	200-6000	140-350	69	150
Zink	2000	40-50	40	50
Chrom	5000	500-900	—	—

von J. BILLITER²⁾. Die Metalle enthalten neben anderen Beimengungen hauptsächlich Wasserstoff. Aus den Zahlenwerten geht hervor, daß bei Kupfer und Zink der Wasserstoffgehalt die Härte nicht wesentlich erhöht. Obwohl der Wasserstoff

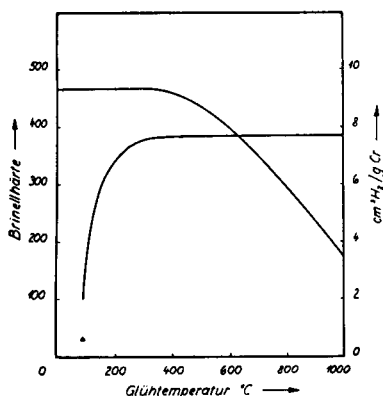


Abb. 47. Verhalten des Chroms beim Erhitzen.

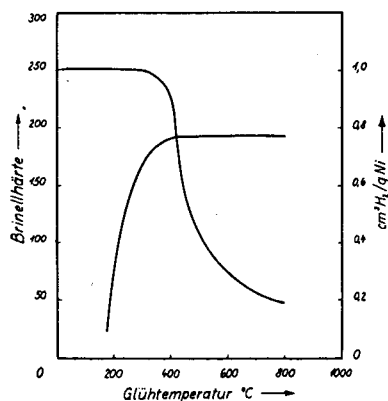


Abb. 48. Verhalten des Nickels beim Erhitzen.

bei genügend langem Erhitzen unter 400° (Nickel), 250° (Eisen), 350° (Chrom) vollständig abgegeben wird, bleibt die Härte dieser Metalle, wie aus den Abbildungen 47 und 48 ersichtlich, bis zu diesen Temperaturen konstant. Die Wendepunkte in den Kurven sind ihrerseits jedoch abhängig von der Badtemperatur, bei der die betreffenden Metalle abgeschieden wurden. Sie liegen im allgemeinen um so höher, je höher die Temperatur des Elektrolyten gewesen ist.

Mit dieser Umwandlung der Struktur tritt zugleich auch eine Änderung in den chemischen Eigenschaften des Niederschlages, z. B. Verminderung seiner chemischen Angreifbarkeit, auf. Zusammenfassend kann also gesagt werden,

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 1168/77.

²⁾ Prinzipien der Galvanotechnik (SV.).

daß der im Elektrolytmetall vorhandene Wasserstoff nicht die erhöhte Härte und Auflösungsgeschwindigkeit bedingt, da er sich ohne merkliche Änderung dieser beiden Eigenschaften durch Erhitzen und Abpumpen entfernen läßt. Andererseits bleibt aber sein Einfluß auf die Kristallstruktur selbst bestehen.

A. W. HOTHERSALL und G. E. GARDAM¹⁾ zeigten, daß die gleichen Rekristallisationserscheinungen auch bei den sonst kristallstrukturfreien Glanznickelniederschlägen zu beobachten sind, wenn eine Erhitzung über 300° vorgenommen wurde. Die Kristallkorngröße war hierbei um so größer, je mehr organische Substanzen in dem Glanzniederschlag ursprünglich eingelagert waren.

Während diese geschilderten Erscheinungen nur den Einfluß der Erhitzung auf die Struktur des abgeschiedenen Metalles kennzeichnen, sind nun noch solche zu erwähnen, die sich in einer Diffusion und Legierungsbildung äußern. Eine solche tritt in einzelnen Fällen schon unter normaler Temperatur nach längerer Zeit auf, sie wird aber wesentlich beschleunigt durch eine Erhitzung der galvanisierten Gegenstände.

W. F. CASTELL²⁾ untersuchte eingehend die Diffusion an galvanisch verkupferten Zinkspritzgußteilen. Er fand, daß bei höheren Temperaturen (105–232°) die Diffusion ziemlich rasch fortschreitet. Bei stärkeren Kupferauflagen und längeren Erhitzungszeiten lassen sich stets Diffusionsschichten von verschiedener Färbung, also verschieden hohem Kupfergehalt unter dem Mikroskop feststellen.

5. Strukturänderung und Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften.

Bei der näheren Untersuchung der Auswirkung der Struktur auf die mechanischen Eigenschaften wurde gefunden, daß die letzteren in sehr enger Beziehung zur Struktur stehen und infolgedessen auch in den meisten Fällen andere sind, sobald die Struktur der Überzüge Abwandlungen erfährt. In bezug auf die Härte der Niederschläge kann als Grundregel aufgestellt werden, daß sie um so größer ist, je feinkörniger oder feinfaseriger der Niederschlag ist. Einige Beispiele werden dies am besten erläutern.

Metallniederschlag	Reziproke Ritzhärte
Kupfer, grobkristallisiert aus saurem Bade	50
Kupfer, feinkristallisiert aus cyanidischem Bade	59
Nickel, grobkristallisiert aus heißem Bade	39
Nickel, feinkristallisiert aus kaltem Bade	72
Chrom, matt aus kaltem Bade	150
Chrom, glänzend aus 45° warmem Bade	250

Einige aufschlußreiche Abhandlungen brachten W. M. PHILLIPS³⁾ sowie D. J. MACNAUGHTAN und R. A. F. HAMMOND⁴⁾. Sie beobachteten die Strukturveränderung von Nickelniederschlägen durch Verschiebung der p_H -Zahl in verschiedenen Elektrolyten und fanden, daß in jedem Bade je nach der Zusammensetzung eine kritische p_H -Zahl existiert, über der eine rapide Härtezunahme auftritt, während unter derselben nur eine geringe Härteverschiebung bei p_H -Zahl-Veränderungen vor sich geht (Abb. 49). Andererseits bewirkt bei gleicher p_H -Zahl eine Temperatursteigerung eine Herabsetzung der Niederschlagshärte. Nickel-

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc., Vordruck v. 26. 4. 1939 (14 S.).

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 427/40.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 387/401; 59 (1931) S. 393/6.

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 27 (1931) S. 633/48.

niederschläge mit verhältnismäßig großen, langgestreckten Kristallen senkrecht zur Kathodenoberfläche zeigen beispielsweise eine Härte von etwa 140–190 Brinell, bei kleinerer Kristallstruktur eine solche von etwa 190–260 und bei äußerst feiner Struktur z. B. auch bei Glanzniederschlägen eine solche von 260–420 Brinell. Die Auswirkung der Badtemperatur auf den Glanzbereich der elektrolytischen Chrom-

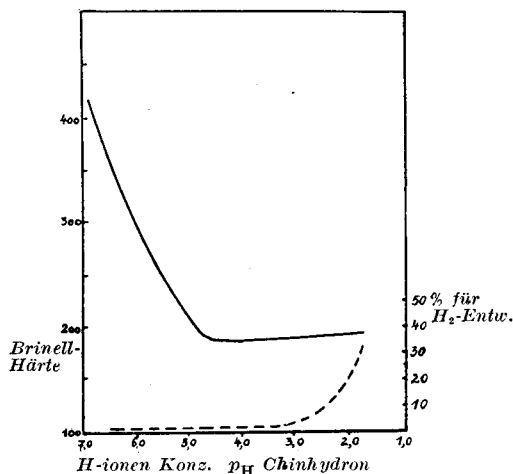


Abb. 49.

abscheidung wurde schon erwähnt. Auch hier zeigt sich eine enge Beziehung zwischen der dadurch herbeigeführten Strukturänderung und der Härte der Chromüberzüge. Nicht zu vergessen ist, daß nicht nur die Badtemperatur, sondern auch die angewandte Stromdichte einen mindestens gleich großen Einfluß auf die Struktur dieser Niederschläge ausübt. Hand in Hand mit der Härte der galvanischen Niederschläge variiert selbstverständlich auch die Duktilität. In bezug auf die Zerreißeigenschaft sind die galvanischen Niederschläge etwa den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen wie die übrigen Werkstoffe. Grobkörnige Niederschläge werden daher stets eine geringere Zerreißeigenschaft aufweisen

als die feinkörnigen. Ein von C. W. BENNETT¹⁾ gebrachtes Beispiel mag dies erläutern: Hiernach zeigt ein auf einer rotierenden Kupferkathode mit 55 A/dm² abgeschiedener Kupferniederschlag folgende Abhängigkeit der Zerreißeigenschaft von der Badtemperatur und damit von der Struktur:

25°	43,5 kg/mm ² ,
50°	34,3 „ ,
75°	31,0 „ .

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 21 (1912) S. 253/74.

Teil II

Die Erzeugung dünner Überzüge

A. Einrichtung galvanotechnischer Anlagen.

Einleitung.

Die Anwendungsgebiete der Oberflächentechnik sind in den letzten Jahren derart vielgestaltig geworden, daß heute kaum noch ein metallverarbeitender Betrieb ohne galvanische Abteilung besteht. Trotzdem es in Deutschland mehr als 2000 Lohngalvanisieranstalten gibt, können diese nur einen geringen Teil der in unzähligen Fabriken hergestellten Metallwaren veredeln. Jeder moderne Betrieb hat jedenfalls heute seine eigene galvanische Anstalt, angefangen von der kleinsten Laboratoriumseinrichtung bis zur größten, vollautomatisch arbeitenden Anlage. Derartige Anlagen, vom Fachmann betreut, bilden ein organisches Ganzes und werden eng in das allgemeine Arbeitsprogramm eingegliedert.

In früheren Jahrzehnten konnte man vielfach beobachten, daß eine galvanische Anstalt innerhalb eines metallverarbeitenden Betriebes in Unkenntnis der Sachlage als Stiefkind oder notwendiges Übel behandelt wurde. Es genügte meist eine ganz primitive Einrichtung, in irgendeiner dunklen Ecke oder im Keller eingebaut. Irgendeinem angelernten Arbeiter, meistens einem Schleifer, wurde dieser galvanische Betrieb anvertraut, und man arbeitete recht und schlecht. Gelang dieser oder jener Teil nicht oder hatte man keinen Platz für irgendeinen neuen Artikel, so gab man ihn einfach einer Lohnanstalt zum Galvanisieren. Erst in den letzten 10 bis 15 Jahren mußte man sich mit der Galvanotechnik mehr beschäftigen, weil immer neue Anwendungsgebiete auftauchten und deshalb aus den handwerksmäßig entstandenen Anlagen komplizierte Galvanisiermaschinen entwickelt wurden. Das brachte hauptsächlich das immer mehr erforderliche exakte Zusammenarbeiten mit den übrigen Fabrikationszweigen mit sich. Aus der Erkenntnis heraus, die Unkosten eines Betriebes soweit wie möglich zu senken, um konkurrenzfähig zu bleiben, mußte vielfach an Stelle der Handarbeit die billigere Maschinenarbeit in den Fabrikationsprozeß eingegliedert werden. Auch in der Galvanotechnik mußten zwecks Zeitersparnis die Zeiten zur Erzielung der erforderlichen Schichtstärken wesentlich verkürzt werden, ohne aber dabei die Qualität des Niederschlages zu verringern. Dies gelang durch Verstärkung und Änderung der Elektrolyte sowie Erhöhung der Stromdichten und der Temperatur. Mit der Einführung der sog. Schnellbäder wurde auch ein besserer Arbeitsfluß im galvanischen Betriebe erreicht, welcher in den Arbeitsrhythmus der übrigen Fabrikationszweige eingereiht werden konnte. So entstanden auch die Halb- und Vollautomaten in der Galvanotechnik, wobei die manuelle Arbeit so weit wie möglich eingeschränkt und sogar noch eine Qualitätsverbesserung und erhöhter Korrosionsschutz erzielt wurde.

1. Der Raum.

Die richtige Raumeinteilung ist einer der wichtigsten Faktoren bei der Projektierung eines galvanischen Betriebes. Man muß klar darüber sein, daß ein galvanischer Raum Anspruch auf gute Luftverhältnisse haben muß. Es ist daher grund-

verkehrt, in dunklen Kellerräumen galvanische Einrichtungen unterbringen zu wollen. Infolge der Ausdünstungen der Bäder wird stets mit einer feuchtwarmen Luft zu rechnen sein, die ein längeres Lagern von Roh- und Fertigware im Galvanisiererraum nicht zuläßt. Am besten eignet sich ein Raum im Erdgeschoß mit darunterliegendem Keller, in welchem sämtliche Rohrleitungen für Entlüftung, Entwässerung, Wasser, Dampf, Preßluft und Gas verlegt werden können. Als trockner warmer Raum eignet sich der Kellerraum vorzüglich noch zur Aufstellung der Stromquellen und Exhaustoren, sowie zur Verlegung der Starkstrom- und Niederspannungsleitungen. Ein geschlossenes Abteil soll zur Aufbewahrung von Hilfsmaterial, Aendern und Salzen dienen, so daß im Bäderraum ein ruhiges Arbeiten in einer übersichtlich angeordneten Badanlage gewährleistet ist.

Die Lichtverhältnisse im Galvanisiererraum sollen so sein, daß man sowohl die Farbe der Metallniederschläge als auch vorkommende Mängel bei der Arbeit leicht und sicher beurteilen und erkennen kann. Es ist bekannt, daß jede Farbe die verschiedensten Schattierungen zeigt, die nur bei ganz einwandfreier, reflexfreier Beleuchtung zu unterscheiden sind. Nickelniederschläge z. B. sind bei künstlichem Licht sehr schwer von Chromniederschlägen zu unterscheiden, obwohl die Nickelfarbe ins Gelbliche, die Chromfarbe aber mehr ins Bläuliche übergeht. Ähnlich schwierig ist das Auseinanderhalten von Niederschlägen aus Glanzzink- und Glanzcadmiumbädern oder von Zinn und Silber. Am schwierigsten jedoch ist die Beurteilung der Farbe der Vermessung und Vergoldung, weil sie mehr oder weniger rötlich oder grünlich ausfällt. Speziell in der Vergoldung kann man äußerst zahlreiche Nuancen unterscheiden, und es gehört zu den schwierigsten Aufgaben des Galvanotechnikers, ein größeres Quantum Ware ganz gleichmäßig zu vergolden. Verkupferung variiert von rosarot bis braun; selbst bei reinstem Licht ist es oft schwierig, die feinen Farbunterschiede zu erkennen, und doch ist dies sehr wichtig. Aus dem gleichen Grunde ist das Elektroplattieren bei künstlichem Licht eine schwierige Sache, weil Farbton und Elektroplattiermängel während des Arbeitens nicht leicht bemerkbar sind, sondern meist erst nachträglich an der fertigen Ware erkannt werden, so daß die ganze Arbeit wiederholt werden muß. Auch künstliches elektrisches Mischlicht aus normaler Glühlampe und Quecksilberdampf Lampe kann niemals Tageslicht ersetzen.

Die Luftverhältnisse im Galvanisiererraum sollen schon aus hygienischen Gründen die denkbar besten sein; besonders Staub ist fernzuhalten¹⁾. Alle erwärmten dünstenden Badflüssigkeiten, auch Heißwassergefäße, sollen möglichst Absaugvorrichtungen wie Hauben, Kanäle oder Rahmen erhalten. Zur Vermeidung von Unterdruck und den lästigen Zugerscheinungen durch die Absaugung mittels Exhaustor ist für Einführung von Frischluft zu sorgen, welche in der kalten Jahreszeit auf eine Raumtemperatur von mindestens $+15^{\circ}$ zu erwärmen ist. Es gibt verschiedene Apparate zur Raumbelüftung. Entweder baut man in die Mauer- oder Fensteröffnungen oder über Türen Heizkörper ein, ummantelt mit Blechkästen, die mit Jalousieverschlüssen zur Luftregulierung eingerichtet sind, oder man verteilt gleichmäßig im Raum an den Außenwänden mit Elektromotoren betriebene Umlaufheizapparate mit Frischluftzuführung. Heiz- und Gelbbrenn-Anlagen sind mit eigenen Absauganlagen zu versehen und vom Elektroplattiererraum getrennt aufzustellen. Der Raum soll eine ins Freie führende Tür besitzen.

Für den Fußbodenbelag haben sich säurefeste Klinker mit säurefester Fugenvergußmasse am besten bewährt. Dies gilt besonders für Räume, in denen Chromanlagen untergebracht sind, während man im allgemeinen mit einem Zement-

¹⁾ Vgl. „Unfallschutz“ in Teil IV.

boden mit Isolierschicht auskommt. Vielfach verkleidet man sogar die Wände bis zu etwa 1,8 m Höhe mit Fliesen, welche sich bequem abwaschen lassen, so daß man einen immer sauberen Raum zur Verfügung hat.

Da bekanntlich in galvanischen Betrieben viel Wasser zum Spülen nach jedem Galvanisier- oder Beizprozeß gebraucht wird, soll der Fußboden mit Gefälle 1 : 100 bzw. 1 : 80 verlegt und an den tiefsten Stellen Senkkästen angeordnet werden, damit das über- und abfließende Wasser aus den Spülgefäßen schnell beseitigt wird. Je reichlicher die Ware gespült wird, desto weniger ist mit Verunreinigungen der Bäder und mit Ausschuß zu rechnen, denn peinlichste Reinlichkeit ist Grundbedingung für das sichere Gelingen der Arbeit.

Für die Trocknung der fertigen Ware sind je nach der Plattierungsart — aber stets nach Eintauchen in kochend heißes Wasser — gute angewärmte Hartholzspäne, Trockenöfen, Trockenschränke, Trockenplatten und Schleudern, mit Dampf, Gas oder Elektrizität beheizt, erforderlich¹⁾.

Die Größe des Elektroplattierraumes richtet sich ganz nach dem Umfang der einzelnen galvanischen Bäder, der Vorbereitung, Spülung und Trocknung. Man wird stets so projektieren, daß ein Fließen der Arbeit gewährleistet ist. Da die rechte Hand das Arbeitstempo führt, ist es zweckmäßig, die Aufstellung so zu treffen, daß nach Möglichkeit von links nach rechts gearbeitet werden kann. Zweckmäßig und übersichtlich soll gruppiert werden, ohne große Wege zurücklegen zu müssen, jedoch immerhin so reichlich, daß man bequem jedes Bad bedienen kann. Man vermeide ferner, die inneren Ausmaße der einzelnen galvanischen Bäder zu verschiedenartig zu machen, weil dadurch das Gesamtbild leidet. Insbesondere sollen die Tiefenmaße der Elektroplattierwannen nicht zu große Unterschiede aufweisen und mit den Spülgefäßen übereinstimmen, um die Warengestelle vereinheitlichen zu können. Die Arbeitshöhe soll normal 900 mm, vom Fußboden gemessen, nicht überschreiten, erstens macht die Einrichtung dann einen besseren Eindruck und zweitens ermüdet das Bedienungspersonal nicht so leicht. Müssen wegen der Ausmaße der zu galvanisierenden Waren einzelne Wannen tiefer hergestellt werden, so gleiche man auch für die übrigen die Arbeitshöhe durch Unterbauen von Holz- oder Betonsockeln an oder versehe die Behälter mit Füßen. Überhaupt sollte man, um die Lebensdauer der einzelnen Wannen zu erhöhen, überall mindestens 10 cm von Unterkante Wanne bis Fußboden freien Raum vorsehen, damit durch den Luftraum ein unnötiges Rosten von Eisenbehältern und Stockigwerden von Holzwannen vermieden wird. Spülgefäße sollen reichlich vorhanden sein, denn je mehr zwischen den einzelnen Arbeitsprozessen gespült wird, desto sauberer wird die zu galvanisierende Warenoberfläche; es gibt weniger Ausschuß und der Elektrolyt wird nicht verunreinigt. Dieses ist hauptsächlich dort ausschlaggebend, wo auf das Grundmetall mehrere Metallniederschläge als Korrosionsschutz und aus dekorativen Gründen übereinander aufgetragen werden sollen. Eine mittelgroße galvanische Anlage ist aus Abb. 50 im Grundriß ersichtlich und stellt nur ein Beispiel der vielen in der Praxis vorkommenden Ausführungen dar. Durch die übersichtliche Beschriftung des Planes und Kenntlichmachung der einzelnen fortlaufenden Arbeitsgänge dürfte sich wohl eine eingehende Beschreibung erübrigen. Großanlagen sind in einem besonderen Kapitel behandelt und in verschiedenen Beispielen ausführlich beschrieben.

¹⁾ Siehe „Trocknen“ in Teil II B.

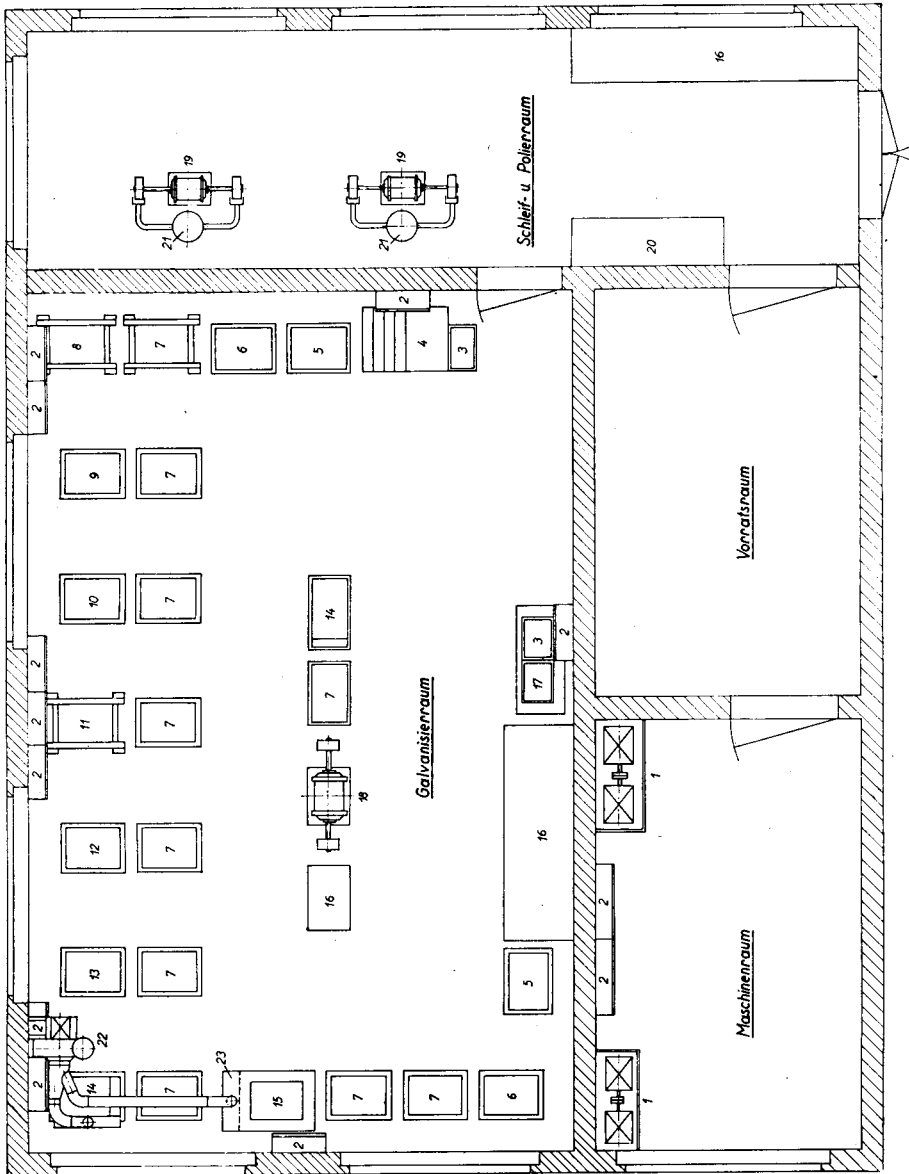


Abb. 50.

1. Maschinenaggregat.
2. Schalttafel.
3. Spülwanne.
4. Vergolde-Tisch.
5. Sägespänekasten.
6. Heißspülwanne.
7. Kaltspülwanne.
8. Nickelbad.
9. Messingbad.
10. Zinkbad.
11. Saures Kupferbad.
12. Cyanid. Kupferbad.
13. Cadmiumbad.
14. Elektrolyt. Entfettungsbad.
15. Chrombad.
16. Ablegetisch.
17. Silberbad.
18. Kratzmotor.
19. Schleif- und Poliermotor.
20. Regal.
21. Entstaubungsanlage.
22. Exhaustor.
23. Chromrückgewinnungskasten.

2. Stromquellen.

I. Allgemeines.

Bei Besprechung der theoretischen Grundlagen der Galvanotechnik hatten wir die Wirkungen des elektrischen Stromes kennengelernt und dabei gesehen, daß sich die elektrische Energie in eine andere Energieform umwandeln läßt. Zur Beantwortung der Frage nach der Entstehung des elektrischen Stromes ist der umgekehrte Weg zu gehen. Der elektrische Strom entsteht durch Umwandlung einer anderen Energieform in elektrische Energie. Besonders die chemische und die mechanische Energie sind zur Erzeugung von elektrischem Strom nutzbar gemacht worden, die eine in den Akkumulatoren und Elementen, die andere in den Generatoren.

Neben der beabsichtigten Wirkung tritt stets die eine oder die andere unerwünschte Energieform auf, wodurch naturgemäß der Wirkungsgrad¹⁾ herabgesetzt wird.

Die Stromerzeuger der verschiedenen Arten gehören zu den wichtigsten Teilen einer Einrichtung mit elektrolytisch arbeitenden Bädern. Da in der Galvanotechnik stets mit niedergespanntem Gleichstrom gearbeitet wird, wobei auch die Spannungen größtenteils in verschiedenen Grenzen gehalten werden müssen, wird man bei der Wahl der Stromerzeuger nach genauen Richtlinien verfahren.

Zunächst errechnet man sich die benötigte Stromstärke und Spannung. Die Spannung ergibt sich aus der Schaltung der Anlage und der für die durchzuführenden Verfahren erforderlichen Badspannung. Da ruhende Bäder in der Galvanotechnik meist parallel an ein Niederspannungsnetz geschaltet werden, ist der Klemmenspannung die höchste der verschiedenen Badspannungen zugrunde zu legen.

Um die Stromstärke zu kennen, muß man sich erst über die Anzahl der aufzustellenden Bäder klar sein, die sich aus der größten auf einmal im Bade befindlichen Warenfläche ergibt. Diese wiederum ist aus dem geforderten Durchsatz (Tagesproduktion) und der zur Erreichung einer bestimmten Auflagstärke notwendigen Niederschlagszeit zu erhalten.

Bei Parallelschaltung muß die Stromquelle als Gesamtstromstärke die Summe der für die einzelnen Bäder gleichzeitig benötigten Amperezahlen leisten.

Alle Bäder, welche nur stoßweise, d. h. für kurze Zeit mit Strom belastet werden, also in Spannung und Stromstärke wechseln, wie beispielsweise elektrolytische Entfettungsbäder, Aufrauhbäder, Entnicklungs-, Entchromungs-, Entkupferungsbäder u. dgl., sollen ausschließlich eigene Stromquellen erhalten, um Bäder, in denen galvanisiert wird, nicht durch Spannungs- und Stromschwankungen zu stören und die eingehängte Ware zu verderben. Ebenso ist es unzweckmäßig und unwirtschaftlich, für ruhende Bäder und Massengalvanisierapparate gemeinsame Stromquellen von 10–15 V zu verwenden.

Allgemeine Richtlinien darüber zu geben, was in jedem einzelnen Falle am praktischsten und wirtschaftlichsten ist, ist nicht möglich. Vielmehr wird jedem Interessenten, welcher eine neue Anlage anschaffen oder eine bestehende vergrößern will, dringend empfohlen, sich an eine Fachfirma zu wenden und von einem fachkundigen Spezialisten bestimmen zu lassen, wie die Anlage ausgeführt werden soll.

II. Elemente und Akkumulatoren.

Diese auf der Stromerzeugung aus chemischer Energie beruhenden Stromquellen beanspruchen, wenigstens soweit es die Galvanotechnik anbelangt, nur mehr historisches Interesse und sind für diese Zwecke im Aussterben begriffen.

¹⁾ Siehe S. 19.

Während die Elemente in den Anfängen der Galvanotechnik die einzige äußere Stromquelle darstellten, sofern man nicht die Teile zur Verkupferung als Elektrode in das DANIELL-Element hing, werden sie heute nur noch für kleine und kleinste Anlagen, deren Rentabilität die Anschaffung einer kleinen Dynamomaschine oder eines Gleichrichters nicht verträgt, vorgesehen.

Ähnlich ist es mit den Akkumulatoren. Diese finden heute noch ausgedehnte Verwendung überall da, wo nicht die Möglichkeit besteht, eine mechanische Kraftmaschine aufzustellen, also vorwiegend bei ortsveränderlichen Anlagen. Diese Bedingung trifft für galvanische Anlagen wohl in keinem Fall zu. Ihre Verbreitung war größer, solange die Dynamomaschine noch nicht so eingeführt und bis zu einer solchen Betriebssicherheit entwickelt war, wie sie es heute ist. Man betrieb früher Galvanoplastikanlagen vielfach mit Akkumulatoren, um einen konstanten Strom zu erhalten. Auch für nachts durchlaufende Anlagen wurden Akkumulatoren verwendet, heute nur noch dort, wo die galvanische Anlage sich in unmittelbarer Nähe der Wohnräume befindet und das Geräusch der Dynamomaschinen zur Nachtzeit stören würde.

Bei Besprechung dieser beider Arten von Stromquellen können wir uns auf Grund des Gesagten kurz fassen.

1. Elemente.

Die Wirkungsweise der Elemente beruht auf dem Bestreben, eine vorhandene Spannungsdifferenz auszugleichen, wie dies im theoretischen Teil bereits ausführlich erläutert wurde.

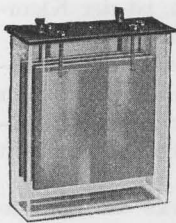


Abb. 51.

Von den verschiedenen Systemen ist heute fast ausschließlich noch das Cupron-Element (Abb. 51) in Gebrauch, die übrigen Arten sind immer mehr im Verschwinden begriffen. Von ihrer Besprechung kann deshalb abgesehen werden.

Das ursprünglich von LALLANDE erfundene Kupferoxyd-Element wurde von UMBREIT und MATTHES verbessert und besteht aus den positiven Kupferoxydplatten und den negativen Zinkplatten. Als Elektrolyt dient 20proz. Natronlauge.

Das Zink reduziert Kupferoxyd zu Kupfer und bildet Zinkhydroxyd, welches sich in der Natronlauge zu Natriumzinkat löst. Das Cupron-Element kann demnach nur solange Strom liefern, als erstens noch Oxyd auf der Kupferplatte ist, zweitens freie Natronlauge und drittens Zink vorhanden ist.

Die normale EMK des Cupron-Elementes beträgt 0,85 V, die Klemmenspannung 0,8–0,75 V.

2. Akkumulatoren (Stromsammler).

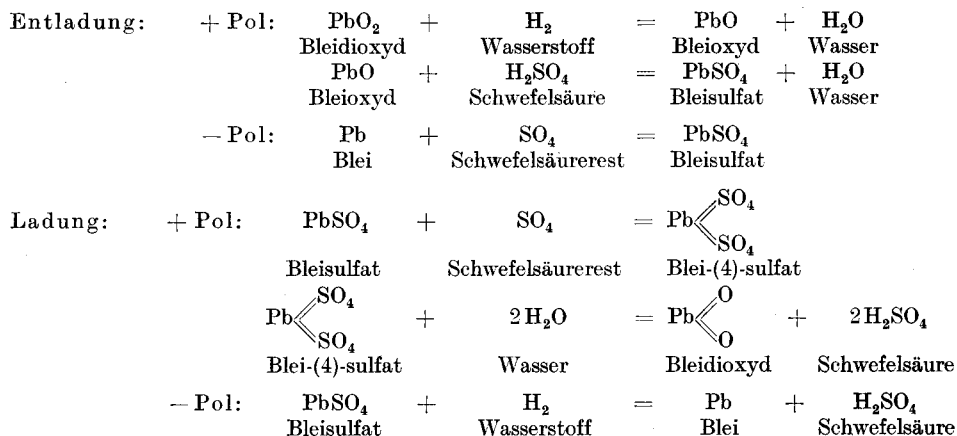
Wie schon der Name sagt, handelt es sich hierbei um ein Aufspeichern von elektrischer Energie. Diese wird den Akkumulatoren zugeführt, verändert deren Elektroden und Elektrolyt, wird also in chemische Energie umgewandelt und so aufbewahrt, bis durch Schließen des Stromkreises die Möglichkeit zum Ausgleich der bestehenden Spannungsdifferenz¹⁾ gegeben und die chemische Energie wieder in elektrische Energie zurückverwandelt wird, die dann dem beabsichtigten Verwendungszweck zugeführt werden kann. Die Akkumulatoren sind in ihrer Verwendung den Elementen völlig gleich, haben vor diesen jedoch den Vorzug, daß kein Verbrauch an Chemikalien eintritt.

¹⁾ Siehe S. 24.

Es gibt verschiedene Bauarten von Akkumulatoren; wir beschränken uns auf die Schilderung des verbreitetsten unter ihnen, des Bleiakкумуляtors.

Sein Prinzip ist kurz folgendes: Die Differenz der Potentiale von Blei und Bleidioxid in schwefelsaurer Lösung reicht aus, um bei leitender Verbindung einen anhaltenden Strom zu erzeugen. Während dieser Stromlieferung wandeln sich die Oberflächen beider Platten um in Bleisulfat, es wird der Lösung damit Schwefelsäure entzogen. Nach einer gewissen Zeit läßt die Stromlieferung nach und hört dann ganz auf, wenn man nicht rechtzeitig den ursprünglichen Zustand durch Aufladen wiederherstellt. Bei diesem Vorgang tritt eine Rückbildung der Platten in Blei und Bleidioxid ein, während der Elektrolyt die Schwefelsäure und damit seine höhere Dichte zurückerhält.

Chemisch lassen sich die beiden Vorgänge folgendermaßen veranschaulichen:



Von der Stärke der Schicht aktiver Masse auf den Akkumulatorenplatten hängt die Stromlieferungsfähigkeit, Kapazität, des Akkumulators ab. Zur Herstellung dieser Schichten nach FAURE werden die Platten mit Bleioxyd bestrichen und durch Stromdurchleiten formiert, d. h. die eine zu Dioxid oxydiert, die andere zu Bleischwamm reduziert.

Selbstverständlich ist auch auf diesem Gebiete die Technik nicht stehen geblieben, sondern es wurden zahlreiche Verbesserungen und Veränderungen der Herstellungsverfahren vorgenommen. So z. B. verwendet die AFA¹⁾ als positive Platten ausschließlich Großoberflächenplatten. Diese bestehen aus reinem Weichblei. Zu ihrer Herstellung werden Gießmaschinen benutzt, die so gebaut sind, daß sich die Platten ohne jedes Biegen oder Zerren aus ihnen herausnehmen lassen. Durch eine besondere Formgebung (sehr nahe nebeneinander liegende Rippen) wird eine große Berührungsfläche zwischen der Säure und der arbeitenden Schicht erreicht. Auf dieser vergrößerten Bleioberfläche wird bei der Herstellung der Platten auf elektrochemischem Wege (Formierung) aus dem Blei selbst die arbeitende Schicht (PbO_2) erzeugt.

Die negativen Platten sind sog. Kastenplatten und besitzen ein weitmaschiges Gitter, in dessen Felder die wirksame Masse in Form von Bleioxyd eingebettet ist. Die negative Platte wird auf beiden Seiten, bei Endplatten auf der nach innen gerichteten Seite, durch fein gelochtes Bleiblech, das fest mit dem Gitter verbunden

¹⁾ Akkumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin-Oberschöneweide und Hagen i. W.

ist, abgedeckt. Die Form ermöglicht es, der Masse einen hohen Quellzusatz zu geben, weil das Bleiblech ein Austreten bzw. Ausfallen der Masse wirksam verhindert. Die Masse wird bei der Ladung in fein verteiltes schwammiges Blei umgewandelt.

Die als Elektrolyt verwendete Schwefelsäure besitzt ein spezifisches Gewicht von 20° Bé bzw. einen Gehalt von 21,33%. Bei der Entladung sinken diese Werte ab auf 18° Bé, entsprechend 19,94% Säure.

Die Leistung des Akkumulators ist abhängig von der Anzahl der Platten, sowie von deren Belegung mit aktiver Masse und der EMK der Zellen. Die EMK des Bleiakkumulators beträgt im Mittel 2 V, unabhängig von den Abmessungen der Zellen. Die Kapazität C wird ausgedrückt in Amperestunden (Ah), bildet also das Produkt aus Stromstärke und Zeit:

$$C = I \cdot t. \quad (24)$$

Bezieht man den Ausdruck Stromdichte auf die gesamte Oberfläche der positiven Platten, so gilt: die maximale Ladestromdichte beträgt 0,4–0,6 A/dm², die maximale Entladestromdichte 0,3–0,7 A/dm².

III. Dynamomaschinen.

1. Elektromagnetismus und Induktion.

Diese beiden, den Vorgängen bei der Stromerzeugung mit Hilfe mechanischer Energie zugrundeliegenden Begriffe können hier nur kurz erläutert werden. Ausführliche Abhandlungen hierüber bringen die Lehrbücher der Physik.

Es ist bekannt, daß man die Kraft eines Magneten durch Berührung auf einen Eisenstab übertragen kann, bei welchem diese Kraft an zwei in der Nähe der Enden gelegenen Punkten besonders stark ist. Man nennt diese Punkte Pole und unterscheidet sie als Nord- und Südpol. Man kann durch einen Versuch leicht feststellen, daß die Nordpole bzw. Südpole zweier Magnetstäbe sich abstoßen, während sich ein Nord- und ein Südpol anziehen. Daraus folgt die Regel: Ungleichnamige Pole ziehen sich an, gleichnamige Pole stoßen sich ab.

Aber auch auf andere Weise läßt sich ein Magnet herstellen, und zwar mit Hilfe der magnetisierenden Wirkung des elektrischen Stromes. Legt man um ein Stück weiches Eisen mehrere Windungen aus isoliertem Kupferdraht und schickt durch diesen einen stets in einer Richtung fließenden elektrischen Strom, so wird das Eisen die Fähigkeit erhalten, Eisenmassen festzuhalten, es wird magnetisch werden. Vergrößert man die Stromstärke in den Drahtwindungen oder vermehrt man bei gleichbleibender Stromstärke die Anzahl der um das Eisen geführten Drahtwindungen, so wird dadurch die magnetische Anziehungskraft des Eisens vergrößert. Man spricht daher von einer magnetisierenden Kraft des elektrischen Stromes und charakterisiert seine Größe durch das Produkt aus Drahtwindungszahl und Stromstärke, welche die das Eisen umgebenden Windungen durchfließt.

Das Produkt heißt Amperewindungszahl AW , und man schreibt:

$$AW = w_a \cdot I, \quad (25)$$

wobei w_a die Windungszahl, I die Stromstärke in den Drahtwindungen bedeutet. Die so erzeugten Magnete nennt man Elektromagnete; sie besitzen nur so lange eine magnetische Kraft, als Strom durch die Drahtwindungen fließt; wird der Strom unterbrochen, so läßt die magnetische Kraftwirkung des Eisens fast, allerdings nicht ganz, nach, denn es bleibt eine gewisse Menge Magnetismus im Eisen zurück, welche von der Beschaffenheit des Eisens abhängt und „remanenter Magnetismus“ heißt. Auch die Elektromagnete besitzen Pole, und zwar entstehen sie nach ganz

bestimmten Regeln, je nach der Richtung, in welcher der elektrische Strom die den Magnetismus erregenden Drahtwindungen durchfließt. Die Amperesche Regel lautet: Denkt man sich mit dem Strom schwimmend, in der Weise, daß der Strom bei den Füßen ein-, bei dem Kopfe austritt, das Gesicht dem zu magnetisierenden Eisenstück zugewendet, so zeigt der ausgestreckte linke Arm nach dem Nordpol (Abb. 52).

Als Grundlage des Magnetismus dient die Kraftlinientheorie. Legt man auf einen Magnetstab ein starkes Papier oder eine dünne Glasplatte und bestreut sie mit feinen Eisenfeilspänen, so gruppieren sich diese, nachdem man ihre Reibung auf dem Untergrund durch einen leichten Schlag an den Rand der Platte hat überwinden helfen, nach

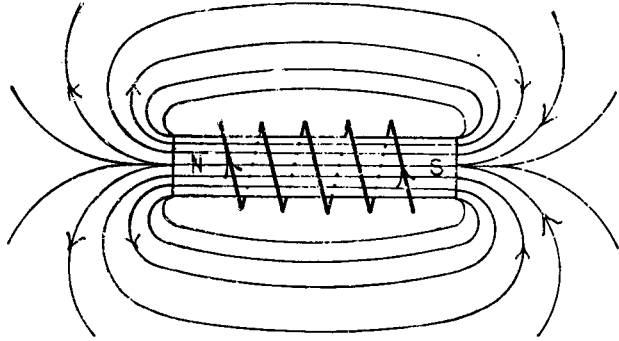


Abb. 52.

bestimmten charakteristischen Figuren, wie sie in Abb. 52 und 53 angedeutet sind, den Kraftlinien. Wir sehen geschlossene Linien, die sich vom Nordpol nach dem Südpol ziehen und sagen daher, die Kraftlinien fließen, indem sie vom Nordpol austreten, durch die Luft zum Südpol, vereinigen sich dort wieder und durchsetzen den Eisenstab bis zum Nordpol. An den beiden Enden, wo die Kraftlinien

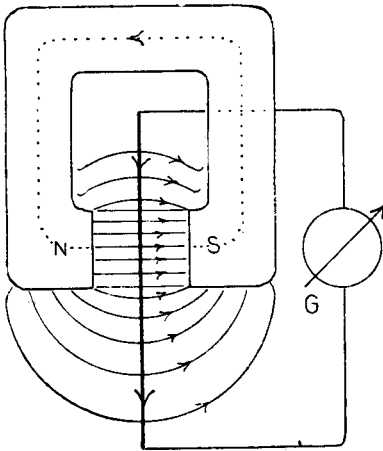


Abb. 53.

am meisten Raum zur Ausdehnung haben, ist die Wirkung nach außen am größten. Die ganze Sphäre, in der eine magnetische Wirkung ausgeübt wird, bezeichnet man als das magnetische Feld des betreffenden Magneten. Die Stärke eines magnetischen Feldes drückt man aus durch die Anzahl der auf 1 cm^2 des Flächenquerschnittes entfallenden Kraftlinien, was man kurz als Feldinduktion (Flux) bezeichnet. Ähnlich wie beim elektrischen Strom von Stromstärke, Stromspannung und elektrischem Widerstand gesprochen wurde, können wir beim Magnetismus und Elektromagnetismus von einer Feldstärke, magnetomotorischen Kraft und einem magnetischen Widerstand sprechen; das elektrische Leitvermögen ist in Analogie zu setzen zu der magnetischen Leitfähigkeit oder Permeabilität. Die Kraftlinien endlich finden ihre Parallele in den Stromlinien der Elektrolyse¹⁾.

Während Luft für normale elektrische Ströme als Isolator gilt, wird sie von den magnetischen Kraftlinien durchsetzt, wenn auch der magnetische Widerstand der Luft bedeutend größer ist als der der Eisensorten. Diejenigen Kraftlinien, welche in einem sie leitenden Medium, wie Eisen oder Luft, gradlinig verlaufen, bezeichnet man als homogenes Kraftlinienfeld; die auf 1 cm^2 des Leitungsquerschnittes entfallende Kraftlinienzahl oder Kraftliniendichte²⁾ ist dort überall gleich. Ist

¹⁾ Siehe S. 37.

²⁾ Vgl. Stromdichte und Stromlinienstreuung.

aber der Verlauf der Kraftlinien (in Luft) durch gekrümmte Linien gekennzeichnet, so spricht man von einem Streufeld, von einer Streuung der Kraftlinien¹⁾; die magnetische Induktion in solchen Streufeldern ist nicht überall gleich, das Feld ist nicht mehr homogen. Je weiter wir mit der Messung der magnetischen Induktion in einem solchen Streufeld von dem homogenen Kraftlinienfeld weggehen, eine um so geringere Induktion stellen wir fest²⁾).

Betrachten wir nun die Umkehrung des oben geschilderten Vorgangs: Wenn wir in eine Drahtspule einen Magnetstab hineinschieben, so entsteht in den Windungen der Drahtspirale ein elektrischer Strom von bestimmter Richtung und bestimmter EMK. Dieser Strom fließt aber nur so lange, als die Bewegung des Magneten anhält. Sobald der Magnetstab zur Ruhe kommt, hört auch das Fließen des elektrischen Stromes auf. Ziehen wir den Magneten wieder aus der Spirale heraus, so entsteht abermals ein Strom, aber von entgegengesetzter Richtung. Umgekehrt entsteht ein elektrischer Strom in einem stromlosen Leiter, wenn wir in einem benachbarten Leiter plötzlich einen Strom hervorrufen; dessen Richtung ist umgekehrt, wenn wir den Strom aus dem benachbarten Leiter plötzlich wieder verschwinden lassen. Auch hier hält das Fließen des so erzeugten Stromes nur solange an, bis der im benachbarten Leiter erzeugte elektrische Strom verschwunden ist; jede Verstärkung oder Schwächung des Stromes bewirkt einen neuen Stromimpuls im Leiter. Die auf diese Weise erzeugten elektrischen Ströme nennt man Induktionsströme, die Erscheinung selbst Induktion.

Man nimmt an, daß jeder von Strom durchflossene Leiter ein magnetisches Feld erzeugt, dessen Kraftlinien in konzentrischen Kreisen um den Leiter verlaufen. Durch die geschilderten Vorgänge wird dieses Kraftlinienfeld verändert, und diese Änderung ist maßgebend für die Größe des entstehenden Induktionsstromes.

Um die Wirkungsweise der Dynamomaschine zu verstehen, müssen wir uns über die elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen Leiter, Bewegung und Magnetfeld klar sein. In Abb. 53 sehen wir das magnetische Feld zwischen den Polen des Hufeisenmagneten, dessen Kraftlinien vom Nordpol zum Südpol (in der Plusrichtung) übertreten. Bewegen wir durch dieses magnetische Feld zwischen den beiden Polen einen Leiter derart, daß er die Richtung der Kraftlinien senkrecht durchschneidet, so entsteht in dem Leiter ein elektrischer Strom, der an dem Ausschlag einer Magnetnadel des Galvanometers *G* nachgewiesen werden kann. Bewegen wir den Leiter in umgekehrter Richtung durch das magnetische Feld, so schlägt die Nadel des Galvanometers nach der anderen Seite aus, was uns andeutet, daß ein Strom von entgegengesetzter Richtung im Leiter entstanden ist. Die erwähnte Beziehung zwischen den drei Größen folgt nun einem Gesetz, das sich mit Hilfe der sogen. Dreifingerregel leicht einprägt. Man stellt sich durch die drei ausgestreckten Finger der rechten Hand, Daumen, Zeigefinger, Mittelfinger, ein dreiachsiges, rechtwinkliges Koordinatensystem dar. Der ausgestreckte Daumen gibt die Richtung der Bewegung an, der ausgestreckte Zeigefinger die Plusrichtung der Kraftlinien, der ausgestreckte Mittelfinger die Plusrichtung des Stromes. Ist die Bewegungsrichtung des Leiters durch den Daumen und die Plusrichtung der Kraftlinien durch den Zeigefinger festgestellt, dann fließt der Strom im Stromleiter in der Richtung des Mittelfingers. Steht hingegen der Leiter still, und ist außerdem ein magnetisches Feld vorhanden von bekannter Kraftlinienrichtung, und lassen wir im Leiter plötzlich einen Strom entstehen, welcher in der Richtung des ausgestreckten Mittelfingers verläuft, so wird eine Bewegung des Leiters erzeugt, welche in der Richtung des Daumens erfolgt. So entsteht in dem Leiter ein Strom in der

¹⁾ Vgl. *Stromdichte und Stromlinienstreuung*.

²⁾ Die entsprechenden Versuche im Stromlinienfeld machten KANGRO und WAGNER (S. 45).

gezeichneten Pfeilrichtung, wenn wir bei dem vorhandenen magnetischen Feld, dessen $+$ -Kraftlinienströmung durch die Pfeile angedeutet ist, den Leiter senkrecht in die Papierebene hineinbewegen. Kehren wir die Bewegungsrichtung um, dann wird der Strom, wie man sich durch eine einfache Umstellung der Hand erklären kann, in der entgegengesetzten Richtung verlaufen.

Vergrößern wir die Bewegungsgeschwindigkeit des Leiters durch das magnetische Feld, so zeigt die Nadel einen größeren Ausschlag an, verringern wir sie, so wird der Ausschlag der Nadel des Galvanometers kleiner sein. Wir schließen daraus: Die im Leiter durch Induktion erzeugte EMK ist proportional der Geschwindigkeit, mit der ein Leiter durch ein magnetisches Feld bewegt wird. Vergrößern wir die Länge des Leiters zwischen beiden Polen des Magneten, etwa durch geeignete Vermehrung der zwischen den Polen bewegten Leiterstücke, so wird bei gleichbleibender Bewegungsgeschwindigkeit des Leiters die in ihm erzeugte EMK seiner Länge proportional sein. Verstärken wir aber das magnetische Feld, das ist die gesamte Kraftlinienzahl, welche von dem Leiter während der Bewegung geschnitten wird, so wird bei gleichbleibender Leiterlänge und gleicher Bewegungsgeschwindigkeit desselben die durch Induktion bewirkte EMK der Kraftlinienzahl proportional sein.

Bezeichnen wir die durch Induktion erzeugte EMK mit E , bedeutet ferner v die Bewegungsgeschwindigkeit des Leiters in cm/s, l die Länge des Leiters in cm, Φ den Kraftfluß und $\mathfrak{B}$ die Induktion oder Kraftlinienzahl pro cm² im Luftzwischenraum, gemessen in Gauß, so ist

$$\mathfrak{B} = \frac{\Phi}{b \cdot l}, \quad (26)$$

wenn $b \cdot l$ die Schnittfläche eines Poles in cm² ist.

Bewegt sich in einem magnetischen Felde von der Stärke $\mathfrak{B}$ ein Leiterteilchen der Länge dl mit der Geschwindigkeit v und bildet dieses Leiterteilchen mit den Kraftlinien den Winkel α , bildet ferner die Bewegungsrichtung mit der durch Kraftlinienrichtung und Leiterteilchen gelegte Ebene den Winkel β , so ist die induzierte EMK

$$dE = \mathfrak{B} \cdot v \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot dl, \quad (27)$$

$$E = \int \mathfrak{B} \cdot v \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot dl. \quad (27a)$$

Die so erzeugte EMK E erreicht bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen ein Maximum, wenn α bzw. $\beta = 90^\circ$ ist.

Der Ausdruck $\mathfrak{B} \cdot v \cdot l$ ist mit 10^{-8} zu multiplizieren, um auf die technische Einheit Volt zu kommen. Die Grundgleichung der Dynamomaschine ist dann

$$E = \mathfrak{B} \cdot v \cdot l \cdot 10^{-8} \text{ (V)}. \quad (28)$$

Beispiel: Ist $\mathfrak{B} = 5000$ Gauß, $l = 50$ cm, $v = 2000$ cm/s, so beträgt

$$E = \frac{5000 \cdot 2000 \cdot 50}{10^8} = 5 \text{ V.}$$

Der zwischen den Polen (Abb. 53) bewegliche Leiter ist ein Teil eines geschlossenen Stromkreises. Ist dessen Widerstand $R \Omega$, so wird die induzierte Stromstärke $I = \frac{E}{R}$ A.

Das ursprünglich erzeugte Feld erhält eine magnetische Rückwirkung, verursacht durch den im Leiter induzierten Strom I . Dieser erzeugt ein magnetisches Feld, dessen Kraftfluß den Leiter umkreist. Bei gleichem Kraftflußverlauf wird das ursprüngliche Feld verstärkt, bei entgegengesetztem geschwächt.

Ist $\mathfrak{B}$ die zum Leiter senkrechte Komponente der Induktion, so hat die auf einen geraden, unter der Einwirkung eines magnetischen Feldes stehenden Stromleiter ausgeübte Kraft P den Wert

$$P = \mathfrak{B} \cdot l \cdot I \text{ abs. Einheiten} \quad (29)$$

oder wenn l in cm, I in Ampere und $\mathfrak{B}$ in Gauß angegeben,

$$P = \frac{\mathfrak{B} \cdot l \cdot I}{9,81 \cdot 10^6} \text{ kg.} \quad (29a)$$

P setzt dem in einem Generator bewegten Leiter einen mechanischen Widerstand entgegen, der durch geleistete Arbeit kompensiert werden muß. Bewegt sich der Leiter mit einer Geschwindigkeit von v cm/s, und soll diese verbrauchte Arbeit in Watt gemessen werden, so wird

$$N = P \cdot v = \mathfrak{B} \cdot l \cdot I \cdot v \cdot 10^{-8} \text{ W.}$$

Der Strom I wird durch die in einem Leiter induzierte EMK E erzeugt. Da

$$E = \mathfrak{B} \cdot l \cdot v \cdot 10^{-8} \text{ V,} \quad (28)$$

folgt also die Leistung eines Gleichstromgenerators, ohne Berücksichtigung des Spannungsabfalles im Anker, zu

$$N = E \cdot I \text{ W.} \quad (30)$$

Bei einem Motor wird dagegen mechanische Arbeit geleistet, weil sich der Leiter in der Richtung der Kraft P bewegt. Hier ist aber die induzierte EMK E dem Strom I entgegengesetzt gerichtet und wird deshalb als genelektromotorische Kraft bezeichnet.

Die Kraftrichtung kann ebenfalls mittels der Dreifingerregel bestimmt werden, und zwar deutet der Zeigefinger die Richtung der Induktionslinie $\mathfrak{B}$, der Daumen die des Stromes I und der Mittelfinger die der Kraft P an.

2. Wirkungsweise der Dynamomaschinen.

Es würde den Rahmen dieses Kapitels überschreiten, wenn man an dieser Stelle alle vorkommenden Bauarten von Dynamomaschinen besprechen wollte. Das Prinzip der Stromerzeugung ist stets das gleiche, ob man nun eine Nebenschluß-, Hauptstrom-, Compound-Maschine oder eine Maschine mit getrennter Felderregung betrachtet. Es genügt zu wissen, daß die in der Galvanotechnik verwendeten Dynamomaschinen als Nebenschlußmaschinen gebaut sind, und zwar vorwiegend als Gleichstrommaschinen, da bis auf geringe Ausnahmen sämtliche galvanotechnischen Verfahren mit Gleichstrom arbeiten.

Der Konstruktion der Dynamomaschinen liegt folgendes Prinzip zugrunde: Zwischen den genau zylindrisch ausgebohrten, eisernen Polmagneten N und S (Abb. 54) wird ein aus Eisenblechscheiben zusammengesetzter Eisenring gedreht, der auf seiner Oberfläche mit geeigneten Drahtwindungen umgeben ist; je nach der Art und Weise, wie diese Drahtwindungen über den Eisenring geführt werden, nennt man diesen rotierenden Teil, den Anker der Maschine, Ringanker oder Trommelanker. Bei einem Ringanker sind die Drahtwindungen in einer fortlaufenden Spirale um den Eisenkörper gewickelt, während beim Trommelanker die Drähte einen um den eisernen Ring gewickelten Knäuel bilden.

Man unterscheidet

1. zwei- oder mehrpolige Ringwicklung,
2. zwei- oder mehrpolige Trommelwicklung,

ferner

- a) offene Wicklung,
- b) geschlossene Wicklung.

Die in der Galvanotechnik verwendeten Dynamomaschinen sind meistens mit einer geschlossenen Ankerwicklung versehen.

Bei geschlossenen Wicklungen (Trommel- oder Ringwicklung), die einfach- oder mehrfachgeschlossen sein können, sind die Wicklungselemente so verbunden, daß nur in denjenigen Leitern ein Stromwechsel stattfindet, die keiner Induktion unterworfen sind. Während die einfach geschlossene Wicklung aus zwei oder mehr zueinander parallelgeschalteten Stromzweigen besteht, setzt sich die mehrfach geschlossene Wicklung aus mehreren einfach geschlossenen Wicklungen zusammen.

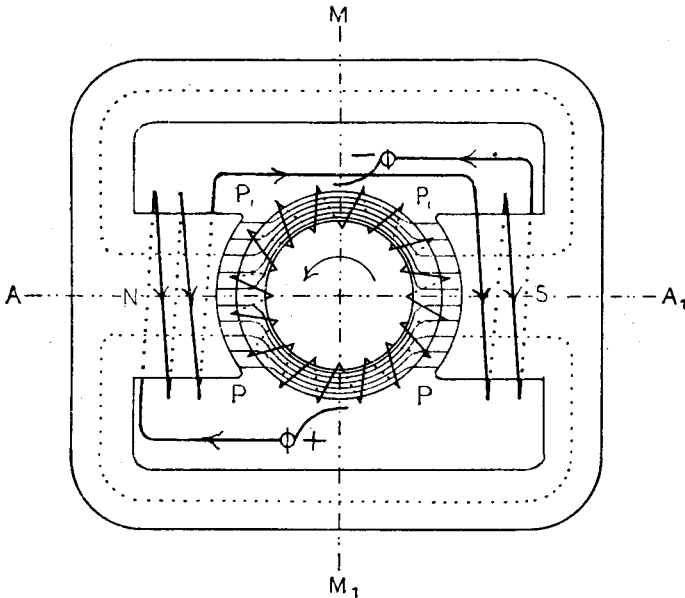


Abb. 54.

Bei Ringankern findet eine Spiralwicklung als Parallelwicklung, bei Trommelankern eine Schleifen- oder Wellenwicklung Verwendung. Die Schleifenwicklung kann nur als Parallelwicklung ausgeführt werden, während die Wellenwicklung eine Reihen- oder Reihenparallelschaltung sein kann.

Gegenüber der Trommelwicklung hat die Ringwicklung den Nachteil, daß bei gleicher Leistung größere Ankerabmessungen verwendet werden müssen. Dabei sind nur die oberen Windungsteile wirksam, die unteren bilden die Rückleitung und werden nicht induziert. Bei 1000 Volt und mehr hat die Ringwicklung den Vorteil, daß nebeneinanderliegende Wicklungsteile nur eine geringe Spannung gegeneinander besitzen, während bei der Trommelwicklung stets solche mit voller Maschinenspannung benachbart sind.

Bei der Trommelwicklung sind alle Leiter am Umfange des Ankers in Nuten eingelegt. Es müssen alle diejenigen Leiter miteinander verbunden werden, die unter ungleichnamigen Polen liegen, damit sich ihre EMKe summieren können.

Der zwischen den Polen rotierende Eisenkörper hat eine zweifache Aufgabe: er trägt erstens die Kupferwindungen des Ankers, und zweitens sammelt er die

Kraftlinien, die vom Nordpol austreten, und führt sie zum Südpol. Die Kraftlinien durchströmen also das Magnetgestelleisen, legen zwei kleine Strecken in der Luft zurück, und der magnetische Stromkreis wird durch das Ankereisen vervollständigt. Da das Eisen die Kraftlinien besser leitet als die Luft, so wird nur ein verschwindend kleiner Teil durch den inneren Teil des Ringes seinen Weg zum Südpol nehmen, der Hauptteil der Kraftlinien wird sich vielmehr auf die beiden Ankerhälften verteilen; wie aus Abb. 54 zu ersehen, ist die Kraftliniendichte im Anker in der Richtung MM_1 am größten und nimmt gegen AA_1 erst langsam, dann aber immer schneller ab, bis sie in der Richtung AA_1 selbst null geworden ist.

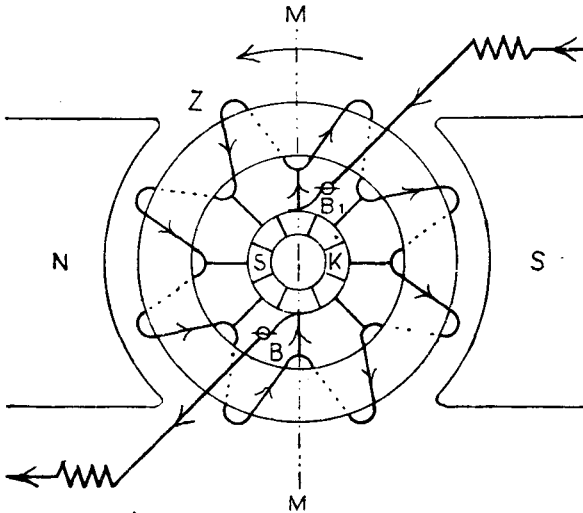


Abb. 55.

Mit der Änderung der Dichte ändert sich auch die totale Kraftlinienzahl, die durch die einzelnen Windungen der Ankerwicklung bei der Bewegung des Ankers in der gezeichneten Pfeilrichtung umfaßt wird. Die Änderung der Kraftlinienzahl ist in dem Teil, der den Polflächen PP_1 gegenüber liegt, am größten, es wird also hauptsächlich dort die EMK der Maschine erzeugt, während der Teil zwischen den Polen N und S (das sind die Strecken P_1, P_1 und P, P) keinen Strom induziert oder nur einen sehr ge-

ringen Teil, weil dort an jeder Stelle, an der wir die Dichte der Kraftlinien untersuchen, diese stets gleich oder aber nur sehr geringen Änderungen unterworfen ist.

Wenn uns der Pfeil (Abb. 55) die Bewegungsrichtung des Ankers angibt, so finden wir mit Hilfe der Dreifingerregel, daß in dem Teil des Ankers, der dem Nordpol gegenübersteht, die Stromrichtung die entgegengesetzte ist wie in dem, der sich dem Südpol gegenüber befindet. Bei Anwendung der Polregel stellen wir fest, wenn der Blick von der Antriebsseite auf die Pole der Maschine gerichtet ist, daß bei Rechtsdrehung des Leiters der Strom unter dem Nordpol im Anker ein- und unter dem Südpol austritt. In der Linie MM_1 ist aber die Zone, wo die beiden Ströme zusammentreffen, und in dieser Zone müssen die Bürsten B und B_1 am Kollektor K schleifen. Abb. 55 zeigt schematisch diese Verhältnisse am Ringanker einer zweipoligen Dynamomaschine.

Die Windungen Z bilden eine fortlaufende Spirale, jede dieser Windungen (statt einer einzelnen Windung können auch mehrere Windungen, die man dann als Ankerspule bezeichnet, in Betracht kommen) steht mit je einem Kollektorsegment S in Verbindung, so daß der Anfang einer Spule mit dem Ende der nächsten durch das Kollektorsegment verbunden wird. Wir sehen aus der Zeichnung, daß in der mittleren Zone MM_1 sowohl aus der rechten wie aus der linken Ankerhälfte die induzierten Ströme durch die Ableitungsdrähte zum Kollektor bzw. vom Kollektor in die Wicklung zurückgehen. Bei der Bürste B vereinigen sich die beiden Zweigströme des Ankers, werden von ihr vereint aufgenommen, haben beide gleiche Richtung in dieser Leitung und werden durch die äußere Leitung von der $+$ -Bürste

der Maschine zur —-Bürste geführt. Diese Bürste B_1 steht der Bürste B radial gegenüber. Der Strom verteilt sich durch das Kollektorsegment wieder auf die beiden Ankerhälften rechts und links. Es werden demnach durch die Bürsten mit Hilfe des Kollektors oder Kommutators die beiden einzelnen Stromteile des Ankers gleichgerichtet und parallel geschaltet.

Zur Erzeugung eines elektrischen Stromes in einer Dynamomaschine ist vor allem Bedingung, daß ein magnetisches Feld vorhanden ist; es muß ein Magnet vorhanden sein, der stark genug ist, um die bei einer gewissen Touren- (Umdrehungs-) und Drahtzahl erforderliche EMK zu erzeugen. Bei älteren Maschinen verwendete man zu diesem Zweck starke Hufeisenmagnete, die aber die Maschine unnötigerweise groß machen, weshalb man besser zu Elektromagneten griff. Man erzeugt Elektromagnete in Dynamomaschinen dadurch, daß man die um das Magnetgestell gewickelten Erregerwindungen (Magnetspulen) entweder durch eine separate Stromquelle mit Strom versorgt (Maschinen mit Fremderregung), oder man benutzt den von der Maschine selbst erzeugten Strom zur Erregung des nötigen Magnetismus (Selbsterregung). Es sind dreierlei Fälle möglich, den Maschinenstrom für die Felderregung nutzbar zu machen, immer aber muß die durch die Erregerwicklung (Magnetspulen) gehende Stromstärke, multipliziert mit der Anzahl der Windungen, aus denen die Magnetwicklung besteht, diejenige Amperewindungszahl ergeben, welche als magnetomotorische Kraft des magnetischen Stromkreises eine bestimmte Kraftlinienzahl durch denselben zu treiben imstande ist.

Führt man den gesamten, von der Maschine erzeugten Strom, bevor man ihn in den äußeren Stromkreis leitet, durch die Erregerwindungen der Magnete, so nennt man diese Maschine Hauptstrommaschine, d. h. man hat den ganzen Strom, also den Hauptstrom, zum Erregen der Feldmagnete verwendet. Die gebräuchlichste und auch in der Galvanotechnik ausschließlich angewendete Maschine ist die Nebenschlußmaschine. Abb. 56 stellt eine vierpolige Type dar mit einer Leistung von 6 V 670 A bei einer Umdrehungszahl von 1450 U/min. Durch eine Spezialankerwicklung und geeignete Doppelventilation wurde diese Type, ohne wesentliche Vergrößerung, in der Leistung um 50% erhöht¹⁾. Je höher die Ampereleistung dieser Maschinen sein soll, um so höher wird die Polzahl gewählt, da sonst die Lauflächen der Kollektoren allzu groß werden müßten. Man verwendet deshalb auch für höhere Leistungen Maschinen mit 2 Kollektoren, die miteinander parallel geschaltet werden. Diese Bauart hat jedoch den Nachteil, daß selbst bei guter Einstellung immer noch ein Ausgleichsstrom vorhanden ist, der bei ungeschickter Bedienung eine ungleiche Belastung der Kollektoren herbeiführt. Auch ist die Belüftung schwieriger zu gestalten als bei nur einem Kollektor. Durch die Doppelbelüftung ist es möglich, in den meisten Fällen mit einem Kollektor auszukommen.

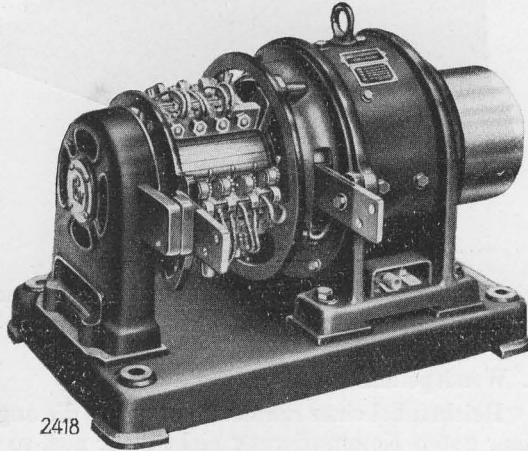


Abb. 56.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Abb. 57 zeigt ein Aggregat, dessen Gleichstrom-Nebenschluß-Generator eine Leistung von 10 V 3200 A bei 960 U/min aufweist, während der Antriebsmotor asynchroner Bauart eine Leistung von 55 PS abgeben kann¹⁾.

Die Nebenschluß-Dynamo hat ihren Namen daher, weil in dieser Maschine nur ein kleiner Teil des von ihr erzeugten Stromes zur Erregung der Feldmagnete benutzt

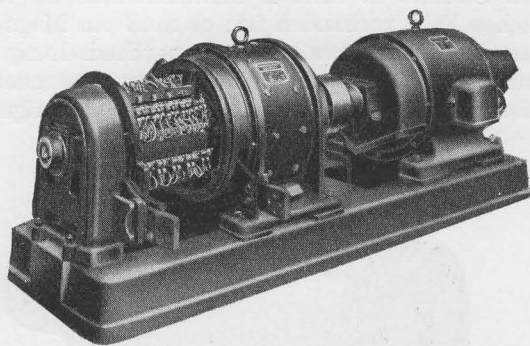


Abb. 57.

wird, während der größere Teil von den Bürsten der Maschine direkt an den Hauptstromkreis der Maschine abgegeben wird.

Der Stromkreis der Feldmagnete ist also dem Hauptstromkreis parallel geschaltet, man sagt, er ist im Nebenschluß. Wird außer dieser Nebenschlußwicklung noch der gesamte Hauptstrom in einigen wenigen Windungen um die Feldmagnete geführt, so entsteht die Compoundmaschine; wir haben dann zweierlei Magnet-

wicklungen, eine Hauptstrom- und eine Nebenschlußwicklung, die sich in ihren magnetomotorischen Wirkungen unterstützen.

3. Wendepolmaschinen.

Reichen bei einer normalen Maschine die angewendeten Hilfsmittel zur Erzielung einer guten Kommutierung nicht mehr aus, so greift man zur erzwungenen Stromwendung. Diese wird erhalten durch den Einbau von Hilfs- oder Wendepolen im Magnetgehäuse.

Mit der Einführung der Wendepolmaschinen konnten die Herstellungskosten reduziert werden, wobei noch eine gesteigerte Leistungsfähigkeit und höhere Überlastbarkeit erreicht wurde. Man kann dadurch mehrere Maschinen für verschiedene Leistungen mit dem gleichen Ankerdurchmesser und verschiedenen Ankerlängen herstellen.

In der Galvanotechnik wurde dieses Hilfsmittel deshalb begrüßt, weil es auch bei größerer Leistung die Verwendung von Metallkohlebürsten entsprechender Qualität gestattete, während damit andererseits die besonders bei größeren Maschinen sehr störende Bürstenverschiebung beseitigt werden konnte.

Wird innerhalb der neutralen Zone einer normalen Gleichstrommaschine ein magnetisches Feld erzeugt, das dem im Anker durch den Belastungsstrom hervorgerufenen entgegenwirkt und um den Betrag des Wendefeldes übertrifft, so kann man die Umdrehungszahl und die Spannung in weiten Grenzen ändern, ja man kann diese, wenn Fremderregung vorgesehen ist, bis auf fast Null reduzieren. Ohne Kompensationsfeld wäre dies nur bei anormalen teuren Modellen möglich.

In bezug auf die Anordnung der Kompensationswicklung sind drei Ausführungsarten zu unterscheiden:

1. In Nuten der Pole untergebrachte Wicklung,
2. zwischen den Hauptpolen angeordnete Hilfspole,
3. unbewickelte Hilfspole und über der Polfläche verteilte Wicklung.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Die zweite Ausführungsart findet am meisten Anwendung, unter anderem auch bei den Niederspannungsmaschinen. Die Erregung der zwischen den Hauptpolen befindlichen Hilfspole geschieht meistens durch den Belastungs- oder Hauptstrom. Die Kompensationswicklung wird also als Hauptstromwicklung ausgeführt und mit dem Anker hintereinander geschaltet. Bei hohen Stromstärken können die Kompensationspole alle parallel oder auch in Gruppen geschaltet werden. Genau wie bei den Hauptpolen ist auch bei den Hilfspolen die Polarität eine abwechselnde. Bei Generatoren folgt in der Drehrichtung dem Hauptpol ein Hilfspol von gleicher Polarität, während bei Motoren der dem Hauptpol folgende Hilfspol eine andere Polarität besitzt.

Bei den Wendepolmaschinen wird das Ankerfeld nur in der Kommutierungszone kompensiert. Steht aber jedem Ankerstab ein Stab im Feldsystem gegenüber, der vom entgegengesetzten Strom durchflossen wird, so ist theoretisch eine vollkommene Kompensation vorhanden. Werden außerdem noch Hilfspole vorgesehen, die das Kompensationsfeld erzeugen, so entspricht diese Anordnung der Ausführung 3. Bei dieser Maschinenart ist die Feld- und Kompensationswicklung auf einem dem Drehstromstator nachgebildeten, also um den Armaturumfang verteilten Eisenkörper angeordnet.

Abb. 58 zeigt die Schaltung einer Wendepolmaschine. Für den Regler bedeutet die Anschlußklemme *s* Feldwicklung, *t* Erregernetz, *q* Erregernetz zum Kurzschließen der Feldwicklung, *P* den positiven, *N* den negativen Leiter der Netzleitung. Der Strom tritt im negativen Leiter ein, fließt durch Anker- und Wendepolwicklung und endet an Klemme *H*, die mit dem positiven Leiter des Netzes verbunden ist. Die Feldwicklung ist an der Ankerklemme *H* (+) angeschlossen und endet in Klemme *C*, die mit der Reglerklemme *s* in Verbindung steht. Der Erregerstrom fließt durch den Reglerhebel und den Reglerwiderstand; der Stromkreis wird durch die Verbindung von dessen Endklemme *t* mit der Ankerklemme *A* (—) geschlossen.

Der Drehsinn wird geändert durch Umkehrung der Stromrichtung, entweder in der Anker- und Wendepolwicklung oder in der Feldwicklung.

Ist die Drehrichtung entgegengesetzt wie die in Abb. 58 dargestellte, so ändert sich die Polarität der Leitung. Der Strom fließt über Klemme *H* zum Wendepol, der sich in einen Nordpol umwandelt, während der andere Wendepol Südpol wird.

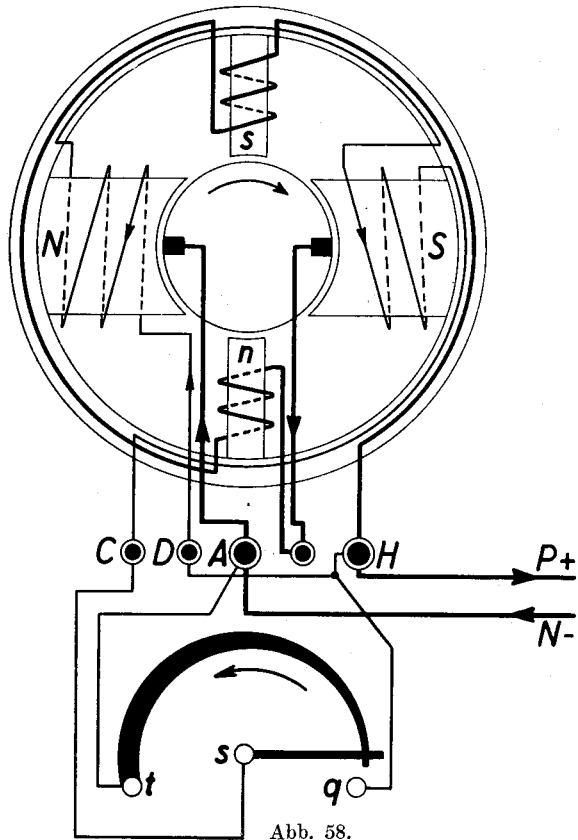


Abb. 58.

Von da aus tritt der Strom in den Anker ein und endet in Klemme A, wo die + -Leitung angeschlossen ist. Der Erregerstrom fließt von Klemme A durch den Reglerwiderstand über s nach Klemme C, von da in die Erregerwicklung, und zwar so, daß die Polarität der Hauptpole die gleiche bleibt.

Ändern wir dagegen nur die Stromrichtung der Feldwicklung, so daß nur die Anschlüsse der Klemme C mit D vertauscht werden, dann fließt der Erregerstrom von Klemme H nach C, aus dem Hauptpol S wird ein Nordpol und ebenso ändert der andere Hauptpol seine Polarität. Die Stromrichtung in Anker- und Wendepolwicklung, sowie die Polarität der Leitung bleibt die gleiche.

Bei Wendepolmaschinen muß eine breite neutrale Zone vorhanden sein, und der Polbogen der Wendepole soll nicht mehr als 40% der neutralen Zone betragen, damit die Streuung nicht zu groß wird. Ein kleiner Wendepolbogen hat den Vorteil kleiner Streuung, andererseits hat man eine größere Empfindlichkeit der Maschinen zu befürchten. Ein verhältnismäßig großer Polbogen vermindert die Selbstinduktion des Ankers und gestattet eine Spannungsregulierung in weiten Grenzen.

Die Wendepole können eine compoundierende Wirkung hervorrufen, wenn die kurzgeschlossene Ankerspule nicht unter der Mitte der Wendepole steht. In diesem Falle, wenn z. B. der positive Kraftfluß des Wendepols größer ist als der negative und die Bürsten in der Drehrichtung etwas verschoben sind, tritt eine Gegencompoundierung auf. Sind aber die Bürsten entgegen der Drehrichtung verschoben, so erhalten wir eine Aufcompoundierung. Bei Motoren liegen die Dinge umgekehrt.

Eine compoundierende Wirkung kann noch entstehen durch ungleichmäßige Verteilung der Wendepolwindungen. Namentlich bei Niederspannungsmaschinen kann eine solche Einwirkung von Einfluß sein. Die Wirkung auf die Hauptpole kann eine positive oder negative sein, ganz nach Anordnung der Windungen der Wendepole und je nach der Drehrichtung. Bei Niederspannungsmaschinen ist es empfehlenswert, die Zahl der Wendepole gleich der der Hauptpole zu machen.

Für den Betrieb einer Nebenschlußmaschine ist vor allem ein gewisser Magnetismus vorausgesetzt, der der Maschine immer bleibt, wenn das Eisen des Magnetgestelles einmal magnetisiert worden ist. Bei der Herstellung der Dynamomaschine wird dieser Magnetismus durch Fremderregung geschaffen und heißt der remanente Magnetismus. Dadurch ist stets, auch wenn kein Strom durch die Magnetwicklung fließt, ein magnetisches Feld vorhanden, welches genügt, um in Gemeinschaft mit den rotierenden Ankerdrähten durch die elektromagnetische Wechselwirkung im Anker einen Strom von geringer EMK hervorzurufen. Sobald aber dieser vorhanden ist, fließt auch ein Teil des elektrischen Stromes durch die Magnetwicklung, wodurch das magnetische Feld verstärkt und damit die EMK der Maschine größer wird; so vermehrt sich die EMK der Maschine sehr rasch bis zu ihrem Maximum, das durch die magnetische Sättigung des Magnetgestelleisens bestimmt ist.

Bei einer gleichmäßig verteilten Gleichstromankerwicklung, deren in Serie geschaltete Spulen in gleichen Abständen aufeinander folgen, sind die in den einzelnen Windungen induzierten elektromotorischen Kräfte als Mittelwerte überlagert. Da zwischen 2 Bürsten praktisch sich die gleiche in Serie geschaltete Leiterzahl z befindet, ist die mittlere induzierte EMK

$$E = 2f \cdot z \cdot \Phi \cdot 10^{-8} \text{ V.} \quad (31)$$

Bedeutet z die Zahl der Ankerleiter, $2a$ die Anzahl der parallelen Ankerzweige, n die Umdrehungszahl pro Minute, p die Polpaarzahl, f die Periodenzahl in der Sekunde, so ist die in Serie geschaltete Leiterzahl $\frac{z}{2a}$ und $f = \frac{p \cdot n}{60}$, folglich die in

einer Gleichstrommaschine induzierte EMK

$$E = \frac{p \cdot n \cdot z \cdot \Phi \cdot 10^{-8}}{60 \cdot a} \text{ V} \quad (32)$$

oder der Kraftfluß Φ ist der, der in die Fläche einer Windung im Moment des kurzgeschlossenen Zustandes eindringt, also

$$\Phi = \frac{E \cdot 60 \cdot a \cdot 10^8}{p \cdot n \cdot z} \quad (32a)$$

Stehen die Bürsten in der neutralen Zone und ist die Spulenweite gleich oder nicht viel abweichend der Polteilung, so entspricht Φ dem pro Pol im Anker eintretenden Kraftfluß. Der totale Kraftfluß der Magnetpole nimmt seinen Weg direkt durch die Luft von Pol zu Pol, und man bezeichnet diesen als magnetischen Streufluß Φ_s . Φ_s kann bis 20% von Φ betragen. Der Kraftfluß pro Pol ist $\Phi_m = \Phi + \Phi_s$.

Die Formel für die in einer Gleichstrommaschine induzierte EMK gilt für Trommel- und Ringankerwicklung. Bei letzterer Wicklung ist zu beachten, daß für z nur die an der Oberfläche des Ankers liegenden Leiter in Rechnung gezogen werden. Die unteren werden nicht induziert und bilden nur die Rückleitung.

Bezeichnen wir die Spannungsverluste in der Anker- und Wendepolwicklung und den Übergangswiderstand zwischen Kollektor und Bürsten mit $I_a \left(R_a + R_w + 2 \frac{R_K}{Q_K} \right)$, so ist bei einer Dynamo die elektromotorische Gegenkraft

$$E = U + I_a \left(R_a + R_w + 2 \frac{R_K}{Q_K} \right), \quad (33)$$

bei einem Motor

$$E = U - I_a \left(R_a + R_w + 2 \frac{R_K}{Q_K} \right). \quad (33a)$$

Ist U = Klemmenspannung für den äußeren Stromkreis, I_a = Ankerstromstärke, R_a bzw. R_w = Anker- oder Wendepolwiderstand, R_K = Übergangswiderstand der auf dem Kollektor aufliegenden Bürsten und Q_K = halber Bürstenquerschnitt von den gesamten auf dem Kollektor aufliegenden Kohlen, so wird bei einer Maschine mit Nebenschlußerregung

$$\text{für Dynamos } I_a = I + I_m, \quad (34)$$

$$\text{für Motoren } I_a = I - I_m, \quad (34a)$$

wobei I der Leitungsstrom und I_m der Erregerstrom der Magnete ist.

Bei Maschinen ohne Wendepole fällt der Widerstand für die Wendepolwicklung aus und die elektromotorische Gegenkraft ergibt eine EMK wie oben, jedoch ohne den Spannungsverlust der Wendepolwicklung.

Der Wattverlust der Ankerwicklung $I_a^2 \cdot R_a$ setzt sich in Wärme um. Es erwärmen sich dadurch die Ankerdrähte und gleichzeitig vergrößert sich der Ankerwiderstand. Gute Dynamomaschinen sind stets so berechnet, daß der durch den eben angeführten Verlust erzeugten Wärmemenge genügend Ausstrahlungsoberfläche geboten wird. Der Anker wird so dimensioniert, daß auf je 1 Watt Verlust bei gut ventilierten Maschinen 1,3 bis 2 cm² Abkühlungsfläche entfallen. Bei der in Abb. 56 dargestellten Dynamo mit erhöhter Leistung entfällt auf je 1 Watt nur 0,95 cm² Abkühlungsfläche. Hierbei ist die abkühlende Fläche eines Trommelankers

$$F_a = \frac{\pi}{4} [(d_a^2 - d_i^2) (1 + \kappa_k) + 4 d_a \cdot l_1], \quad (35)$$

worin κ_k die Anzahl der Luftkanäle des Ankers, d_a bzw. d_i äußerer und innerer Ankerdurchmesser in cm und l_1 die wahre Ankerlänge in cm bedeutet. Außer diesen Verlusten („Kupferverluste“ genannt) sind aber noch die Verluste durch Um-

magnetisierung des Ankerbleches, die sog. Hysteresisverluste, und Verluste durch Wirbelströme im Eisen zu berücksichtigen, die durch die STEINMETZsche Formel ebenfalls in Watt ausgedrückt werden können. Da aber die letztgenannten Verluste um so größer werden, je höher die Tourenzahl ist, so sehen wir, daß man tunlichst die Tourenzahl beibehalten soll, für die die Maschine berechnet ist. Belasten wir eine Maschine über die normale Leistung, entnehmen ihr also eine größere Stromstärke, so wird dadurch der Spannungsabfall in der Maschine, mithin auch der Kupferverlust größer werden. Die Ankerdrähte werden sich stärker erwärmen, wodurch auch der Ankerwiderstand und damit abermals der Spannungsverlust größer wird, bis endlich die Maschine einen stationären Zustand erreicht hat; sie wird schließlich warm, ja sogar sehr heiß werden, arbeitet dabei unrationell und läuft außerdem Gefahr, durch diese übermäßige Erwärmung Schaden zu leiden. Mit dem Sinken der Klemmenspannung der Maschine durch die größere Belastung wird die Stromstärke, welche durch die Wicklung der Feldmagnete geht, sinken, denn je kleiner die EMK in einem Stromkreis bei gleichbleibendem Widerstand desselben ist, desto geringer wird nach dem Ohmschen Gesetz auch die Stromstärke sein, welche durch den Stromkreis getrieben wird. Sobald wir aber die Maschine stärker beanspruchen und dadurch die Klemmenspannung herabdrücken, wird auch die Stromstärke I_m in den Feldmagneten sinken. Dies hat aber zur Folge, daß das Produkt Magnetwindungszahl mal erregende Stromstärke kleiner wird, es durchsetzen weniger Kraftlinien den magnetischen Stromkreis, da die magnetomotorische Kraft kleiner geworden ist. Infolgedessen sinkt die Klemmenspannung der Maschine aufs neue, da ja einer der Faktoren, von denen die Höhe der Maschinenspannung abhängt, reduziert worden ist.

Die Maschinen, welche in der Galvanotechnik Verwendung finden, müssen daher stets so berechnet sein, daß bei maximaler, der Maschine zu entnehmender Stromstärke noch diejenige Klemmenspannung vorhanden ist, welche die Leistungsdaten angeben. Selbstredend wird bei einer guten Maschine vorausgesetzt, daß sie sich dabei nicht übermäßig erwärmt und den Strom funkenlos abgibt. Ist z. B. eine Maschine angegeben mit der Leistung 1000 A und 4 V bei 1000 U/min, so heißt dies, bei 1000 Umdrehungen in der Minute ist der Maschine ein Strom von 1000 A zu entnehmen bei einer Klemmenspannung der Maschine von 4 V.

Wird der Maschine ein größerer Strom als 1000 A entnommen, so sinkt die Klemmenspannung unter 4 V, und man müßte die Maschine rascher laufen lassen, um wieder die frühere Klemmenspannung von 4 V zu erhalten. Nach früher Gesagtem ist das aber nicht angängig, da sich dadurch die Eisenverluste der Maschine ebenso wie die Kupferverluste vermehren, die Maschine unverhältnismäßig mehr Kraft bedarf, also unrationell arbeitet, sich übermäßig erwärmt und betriebsunfähig werden kann. Kleine Umdrehungsänderungen von 5–10% mehr sind jedoch der Maschine noch nicht gefährlich und beeinträchtigen auch noch nicht merklich ihren Wirkungsgrad.

Wenn wir durch mechanische Kraft in den Dynamomaschinen elektrische Ströme erzeugen, so wird nicht, wie dies nach der theoretischen Beziehung zwischen diesen beiden Energieformen stattfinden müßte, für je eine der Maschine zugeführte mechanische Pferdestärke eine elektrische Energie von 736 Watt erzeugt, sondern je nach der Größe und Güte der Maschine nur 60–90% dieses Betrages. Bei ganz kleinen Maschinen ist dieser Effekt mitunter noch geringer, und das Maximum des Nutzeffektes bei großen Maschinen überschreitet nie den Wert von 93–94%. Das Verhältnis der erzeugten elektrischen Energie zur aufgewandten mechanischen, beide in demselben Einheitsmaße, entweder beide in Watt oder beide in Pferdestärken ausgedrückt, nennt man den Wirkungsgrad η der Maschine.

Ist $N = U \cdot I$ die Leistung einer Maschine, und bezeichnen wir mit U die Klemmenspannung, I die Stromstärke und die in ihr auftretenden Verluste mit V , so erhalten wir den Wirkungsgrad dieser zu

$$\eta = \frac{N}{N + V} \quad \text{bzw.} \quad = \frac{N \cdot 100}{N + V} \% \quad (36)$$

und die hierzu aufzuwendende mechanische Energie

$$W = \frac{N}{\eta \cdot 736} = \frac{N + V}{736} \text{ PS.} \quad (36a)$$

Der Wirkungsgrad einer Maschine ist übrigens abhängig von ihrer Beanspruchung. Er ist am höchsten bei der normalen, bei jeder Maschine angegebenen Leistung.

Sinkt diese oder wird sie durch Unwissenheit größer genommen, so sinkt der Wirkungsgrad sehr rasch. Es ist daher ratsam, die Maschine immer voll, nie aber zu hoch zu belasten. Liefert z. B. eine Maschine bei $n = 580$ U/min einen Strom $I = 10000$ A bei einer Klemmenspannung $U = 12$ V, und betragen die Verluste $V = 27930$ Watt, dann ist der Wirkungsgrad dieser Maschine

$$\eta = \frac{120000 \cdot 100}{120000 + 27930} = 81,5\%$$

und zu ihrem Betrieb ist eine mechanische Energie von

$$W = \frac{120000 + 27930}{736} = 200 \text{ PS notwendig.}$$

Es werden also 81,5% der angewendeten mechanischen Energie in nützliche abgegebene elektrische Energie umgewandelt, während die übrigen 18,5% durch Reibung, Strom- und Hysteresisverluste in Wärme übergehen. Wird eine Dynamomaschine von der Transmission aus durch Riemen angetrieben, so entsteht dadurch außerdem ein Verlust von 2–4% der für den Betrieb der Dynamomaschine nötigen mechanischen Energie. Dieser Verlust wird vermieden, wenn man an Stelle der Kraftübertragung mittels Riemenscheibe direkt mit der Dynamomaschine gekuppelte Elektromotoren verwendet. Deren Wirkung beruht auf dem gleichen Prinzip wie die der Generatoren.

Ist bei einem Gleichstrommotor die zugeführte Energie in Watt $I \cdot U$ und ist η das Verhältnis von abgegebener zur zugeführten Leistung, so ergibt sich die Leistung N in PS aus

$$N = \frac{I \cdot U \cdot \eta}{736}, \quad (37)$$

oder wenn das Verhältnis abgegebener zur zugeführten Leistung bekannt ist, erhalten wir den Wirkungsgrad zu

$$\eta = \frac{N \cdot 736}{I \cdot U}. \quad (37a)$$

4. Die Bürstenapparatur der Dynamomaschine.

Einer der wichtigsten Teile der Niederspannungsdynamomaschinen ist die Bürstenapparatur. Der von der Dynamo erzeugte Strom wird vom Kollektor, der bei modernen Maschinen stets aus hartgezogenem Kupfer besteht, durch Kupferkohlebürsten abgenommen. Diese Kohlen unterscheiden sich wesentlich von den Kohlen, die an Elektromotoren benutzt werden, denn im Hinblick auf die kleine hier in Frage kommende Spannung muß man nach Möglichkeit einen merkbaren Verlust durch Übergangswiderstände zwischen Kollektor und Bürsten vermeiden.

Die in den neueren Maschinen verwendeten Kupferkohlebürsten bestehen aus einem nach einem besonderen Verfahren hergestellten Gemisch von Graphit und

Kupfer, sie sollen nach Möglichkeit nicht höher als mit 25 A/cm^2 Querschnitt belastet werden. Beim Einsetzen neuer Bürsten ist sorgfältig darauf zu achten, daß die Lauffläche vollkommen der Kollektoroberfläche angepaßt ist. Man erreicht dies durch Einschleifen mit Bimsstein nach der der Maschine beiliegenden Vorschrift. Da jede Maschine am besten mit der Art von Kohlebürsten arbeitet, die mit der neuen Maschine geliefert wurden, soll man nicht beim Ersatz irgendeine beliebige andere Art verwenden. Es ist für den funkenfreien Lauf wichtig, daß Kohlen einer bestimmten Zusammensetzung, wie sie von der Herstellerfirma ausgewählt wurde, stets verwendet werden.

Maschinen mit höherer Ampereleistung erhalten sehr oft sog. Kommutierungskohlen neben den gewöhnlichen Stromabnehmerkohlen. Man erkennt diese daran, daß sie mehr Graphit enthalten, wodurch das Aussehen dunkler und weniger metallisch wird. Diese Kohlen sind in der Drehrichtung des Kollektors voreilend angebracht. Beim Ersatz ist darauf zu achten, daß in diese vorgeschobenen Kohlenhalter auch die richtigen Kommutierungskohlen eingesetzt werden.

5. Regulierung der Klemmenspannung.

Bei zunehmender Belastung eines Generators sinkt seine Klemmenspannung. Es ist aber bei den galvanischen Verfahren wichtig, bei wechselnder Stromstärke eine konstante Spannung zur Verfügung zu haben. Da die Stromstärke je nach Art und Menge der gleichzeitig zu behandelnden Gegenstände und des angewendeten Verfahrens jedoch schwankt, läßt sich die Konstanzhaltung nur mit Hilfe einer Reguliervorrichtung erreichen. Als solche dient der Nebenschlußregler, ein aus einzelnen Drahtspiralen bestehender Widerstand, der in die Nebenschlußwicklung der Maschine eingeschaltet wird. Steigt die Spannung bei geringer Stromentnahme über das gewünschte Maß hinaus, so erreicht man dieses wieder durch Verringern der Stromstärke im Nebenschluß, also durch Vergrößerung des Widerstandes des Nebenschlußstromkreises, indem man eine oder mehrere Spiralen des Nebenschlußreglers einschaltet. Hat man so einige Spiralen eingeschaltet und wird eine höhere Stromstärke entnommen, so muß man durch Abschalten einiger Spiralen den Widerstand des Nebenschlußstromkreises verringern. Durch Vergrößerung der Erregerstromstärke wird demnach die Klemmenspannung der Maschine erhöht, im umgekehrten Fall herabgedrückt. Klemmenspannungen, die höher sind als die normale Betriebsspannung, können mit dem Nebenschlußregler allein nicht erreicht werden; die Maschine müßte dann schon für erhöhte Spannungen berechnet sein. Es ist in diesem Fall bei normalem Betrieb stets ein Ballastwiderstand in den Nebenschlußstromkreis eingeschaltet. Verringert man diesen oder schaltet ihn ganz aus, so wird dadurch die Spannung der Maschine über den normalen Betrag gesteigert.

Eine große Regulierungsbreite der Klemmenspannung, besonders nach unten, bei gleichbleibender Amperebelastung, ist bei einfachen Maschinen nicht möglich, ohne daß dabei die Maschine funkt oder die Spannung verliert. Hierin sind die Wendepolmaschinen bedeutend überlegen.

Auch bei Motoren werden mitunter Nebenschlußregler verwendet, die meistens im Anlasser eingebaut sind und dann nur den Zweck haben, die Umdrehungszahl innerhalb bestimmter, nicht zu weiter Grenzen zu verändern.

Jede Dynamomaschine besitzt eine sog. Poltafel, auf welcher die von der Bürstenapparat kommenden Leitungskabel münden und in Anschlußklemmen endigen. Auf dieser Poltafel sitzen auch die Klemmen, mit denen der Nebenschlußregler zu verbinden ist. Normalerweise entspricht der von der Dynamomaschine gelieferte Strom den Bezeichnungen der Poltafel, d. h. mit dem $+$ -Pol ist die Anodenleitung, mit dem $-$ -Pol die Kathodenleitung zu verbinden. Zuweilen kommt es vor, daß die

Maschine ihre Polarität ändert, und zwar wenn bei ausgeschaltetem Nebenschlußregler und damit nicht erregter Magnetwicklung die Maschine von bestimmten Bädern einen Polarisationsstrom erhält. Dieses Umpolen ist störend, da bei Wiederbeginn der Arbeit unwissentlich die Gegenstände auf der Anodenleitung hängen und dadurch oft das Bad und auch die Teile zerstört werden. Hat man aperiodische Meßinstrumente, sog. Präzisionsinstrumente, auf der Schalttafel, so sieht man am Ausschlag die Störung sofort.

Das Wiederumpolen der Maschine geschieht dadurch, daß man beide Verbindungen des Nebenschlußreglers löst und mit Fremdstrom, z. B. aus einer Akkumulatornbatterie oder einem starken galvanischen Element, Strom in die Magnetwicklung schickt, während die Maschine läuft. Einige Sekunden genügen, um der Maschine die richtige Polarität wieder zu verschaffen. Danach sind die Verbindungen der Nebenschlußwicklungsdrähte auf der Poltafel wieder richtig herzustellen.

6. Aggregate.

Zur Umformung größerer Energiemengen, wie sie in den galvanischen Betrieben benötigt werden, bedient man sich heute vorwiegend der sog. Maschinenaggregate, das sind Maschinenkombinationen aus Antriebsmotor, direkt durch starre oder flexible Kupplung verbunden mit der stromliefernden Dynamomaschine. In diesen Fällen muß natürlich die Dynamomaschine die gleiche Umdrehungszahl aufweisen wie der Motor, d. h., beide müssen genau zueinander passend berechnet und zusammengebaut werden. Dies geschieht auf gemeinsamen gußeisernen oder schmiedeeisernen Grundplatten, welche dann auf einem gemauerten Fundament montiert werden. Auf diese Art lassen sich nicht nur Aggregate aus Dynamo und Gleichstrommotor schaffen, sondern man kann mit der Dynamomaschine ebensogut auch Drehstrom- oder Wechselstrommotoren kuppeln, auch Benzin- oder Dieselmotoren, ja sogar Dampfmaschinen. Bei Anschaffung eines Aggregates ist es nötig, die genaue Betriebsspannung sowie die Periodenzahl des Netzes der Lieferfirma aufzugeben.

Der Betrieb mit Aggregaten ist der vollkommenste, da hierdurch ein gleichmäßiger Strom erzeugt wird, von den manchmal unvermeidlichen Schwankungen im Netz abgesehen. Die Installation ist die einfachste und billigste. Zugleich ist das Aussehen eines Aggregates gefällig, ganz im Gegensatz zu dem früher üblichen Transmissionsantrieb.

Zweckmäßig ist es, das Aggregat durch Unterlegen stärkerer Filzplatten unter die Grundplatte zu isolieren, damit die Schwingungen und Geräusche sich nicht durch das Fundament oder, bei kleinen Aggregaten durch das Wandkonsol auf die Mauern übertragen und besonders nachts störend wirken.

Erfolgt der Antrieb durch asynchrone Drehstrommotoren, die für den Betrieb von Niederspannungsmaschinen am meisten Verwendung finden, so ist hierfür der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{PS \cdot 736}{I \cdot U \cdot \sqrt{3} \cdot \cos \varphi}, \quad (38)$$

hierbei ist I der in der Leitung fließende Strom und U die zwischen zwei Leitungen vorhandene Spannung.

Bei Wechselstrommotoren besteht zwischen der zugeführten Spannung und dem Strom eine Phasenverschiebung, die wir mit $\cos \varphi$ bezeichnen. Der Strom eilt hier der Spannung nach und ist $\cos \varphi_{\max} \leq 0,9$. Ein noch etwas größerer Wert kann nur bei ganz großen Motoren erreicht werden.

Werden Elektromotoren zum Antrieb der Dynamomaschinen benutzt, so vereinigt man Generator und Motor am vorteilhaftesten direkt miteinander in der Weise, daß man die beiden Maschinenwellen unmittelbar verbindet (verflanscht), wodurch eine Riemenübertragung wegfällt und Energieverlust vermieden wird. Will man ein solches System in Bewegung setzen, so muß man den Strom allmählich in die Ankerwicklung des Motors einleiten, vorher aber das magnetische Feld des Motors erregt haben. Beide Aufgaben werden durch die Anlaßwiderstände erfüllt, die vor die Anker der Motoren geschaltet sind und, aus Drahtwicklungen oder Kohle bestehend, die Spannung des Stromes nach und nach auf den Betrag der Netz- oder Betriebsspannung bringen. Würde man plötzlich, also ohne Anlaßwiderstand, den Elektromotor an die Netzleitung schalten, so könnte der Fall eintreten, daß die Isolierung der Ankerdrähte infolge des entstehenden hohen Induktionsstromes durchschlagen, die Maschine dadurch unbrauchbar und reparaturbedürftig würde.

Größeren Drehstrommotoren mit Schleifringläufer wird im Läuferstromkreis ein Widerstand vorgeschaltet. Solche, die nach dem Stromverdrängungsprinzip gebaut sind, kann man mit Hilfe eines Sterndreieckschalters anlassen, wodurch, unter der Voraussetzung des Vorhandenseins der richtigen Kurzschluß-Läuferwicklung, kein größerer Anlaufstrom entsteht als bei den Schleifringläufer-Motoren. Das hierbei entwickelte Anlaufmoment genügt in den meisten Fällen vollauf, z. B. zum Antrieb von Niederspannungsmaschinen, da letztere unbelastet in Betrieb gesetzt werden.

Man verwendet in der Galvanotechnik je nach Art des Verfahrens Maschinen mit einer Klemmenspannung von 4 bis 30 Volt. Maschinen, wie sie zur Erzeugung des elektrischen Lichtes gebraucht werden, sind nicht verwendbar, da deren Klemmenspannung 110 oder 220 Volt beträgt. Die für die Galvanotechnik notwendigen Maschinen haben für gewöhnlich große Stromstärken bei kleiner Klemmenspannung zu liefern, während für elektrische Beleuchtung große Spannungen bei verhältnismäßig kleinen Stromstärken verlangt werden.

7. Kompensation der Phasenverschiebung induktiver Apparate.

Die in einer Wechselstromanlage installierten induktiven Apparate, z. B. Transformatoren und asynchrone Drehstrommotoren, werden von einem Strom (Scheinstrom) durchflossen, der sich zusammensetzt aus einem Watt- und wattlosen Strom. Der wattlose Strom bewirkt eine zeitliche Verschiebung des Scheinstromes gegen die Spannung E . Der mit der Spannung in Phase liegende Wattstrom leistet nur die nutzbare Arbeit, während der wattlose oder leistungslose Strom, der sog. Blind- bzw. Magnetisierungsstrom, senkrecht zum Wattstrom steht. Diese drei Ströme bilden ein rechtwinkliges Dreieck (Abb. 59). Die arbeitsleistende Komponente ist der Wattstrom I_w und die leistungslose Komponente der Blindstrom I_m . Das Verhältnis zwischen Schein- und Wattstrom wird ausgedrückt durch $\cos \varphi$. Letzteren nennt man den Leistungsfaktor des Motors oder der Anlage. In den meisten Wechselstromanlagen ist die Phasenverschiebung nachteilig. Der Magnetisierungsstrom von Transformatoren und Motoren ist zwischen Leerlauf und Vollast gleich groß, demnach der schädliche Einfluß leerlaufender oder nur teilweise belasteter Motoren und Transformatoren auf die Leistungsfähigkeit einer Wechselstromanlage sehr bedeutend.

Die Kompensation des Blindstromes eines gewöhnlichen Drehstrommotors oder einer Anlage wird bewirkt durch rotierende Phasenschieber, oder indem man parallel zu den Anschlußklemmen einer Anlage oder eines Motors einen statischen Kondensator schaltet.

Das Anwendungsgebiet erstreckt sich nicht nur auf Niederspannungs-, sondern auch auf Hochspannungsanlagen und Motoren. In bezug auf Wartung und Verluste des Kondensators gegenüber rotierenden Maschinen (mit gleicher Eigenschaft) hat ersterer den Vorzug. Die Verluste sind praktisch zu vernachlässigen und betragen weniger als 1% der Blindleistung.

Da der Kondensator eine Kapazität, der Motor eine Induktivität darstellt, wird durch die Parallelschaltung beider ein Schwingungskreis hervorgerufen. Durch Einfluß äußerer Einwirkung, z. B. Kurzschlüsse, plötzliche Spannungs- und Belastungsänderungen, atmosphärische elektromagnetische Ausgleichsvorgänge usw., kann Resonanz entstehen, die evtl. Überspannungen und Wanderwellen auslöst bzw. einen schädlichen Einfluß auf den Motor usw. zur Folge hat. Zur Unterdrückung etwa auftretender Resonanzerscheinungen werden Vorschaltwiderstände für die Kondensatoren vorgesehen, deren Verluste mit etwa 0,5% der Blindleistung in Rechnung gestellt werden können. Gleichzeitig wird hierbei der Stromstoß beim Einschalten des Kondensators gedämpft. Unter Berücksichtigung von Vorschaltwiderständen beträgt der Wirkungsgrad der Kondensatoren etwa 98,5 bis 98,8%.

Bei dem ungedämpften Parallelschalten zweier benachbarter Kondensatorenbatterien entsteht ein verhältnismäßig hoher Ausgleichsstrom von seiten des bereits unter Spannung stehenden Kondensators. Dieser wirft im ersten Schalt Augenblick ruckartig seine Ladung auf den als Kurzschluß zu betrachtenden ungeladenen Kondensator.

Mit Rücksicht auf die Lebensdauer der Kondensatoren ist die Vorschaltung von Ohmschen oder induktiven Widerständen erforderlich. Die Widerstände können dauernd vorgeschaltet sein, oder nach dem Einschalten des Kondensators durch einen Trennschalter zwangsläufig kurzgeschlossen werden.

Infolge der Verschiedenartigkeit der Betriebsverhältnisse und der örtlich geltenden Blindstrom-Tarife ist es nicht möglich, eine allen Verhältnissen Rechnung tragende Regel für die Bestimmung der erforderlichen Kondensator-Blindleistung aufzustellen. Nur eine jeweilige Wirtschaftlichkeits-Untersuchung kann Aufklärung bringen über die durch die Kompensation zu erwartenden Ersparnisse und die Anschaffungskosten, Montage usw.

In Anwendung kann eine Einzel- oder Gruppen-Kompensation kommen. Laufen z. B. größere Motoren dauernd und ohne Leistungsminderung, so daß die parallel geschalteten Kondensatoren auch voll ausgenutzt werden, so ist eine Einzel-Kompensation angebracht. Bei einer größeren Anzahl Motoren, die nur kurzzeitig oder mit Unterbrechung arbeiten, ist eine Gruppen-Kompensation von Vorteil, da in diesem Falle die Gesamt-Kondensatorleistung wesentlich kleiner ist als bei der Einzel-Kompensation.

Ist der Kondensator unmittelbar mit dem Motor verbunden, d. h. werden beim Abschalten Motor und Kondensator nur von der Leitung getrennt, so kann der Fall eintreten, daß das Feld des auslaufenden Motors durch die Kondensatorladung aufrecht erhalten wird, und, besonders bei einer Kompensation über $\cos \varphi = 0,95$, an den Motorklemmen ein durch die Selbsterregung bewirkter Spannungsanstieg über die Betriebsspannung vorhanden sein kann. Eine Kondensatorbatterie soll daher neben dem Motor auch abschaltbar sein, wodurch eine kapazitive Erregung des Motorfeldes ausgeschlossen wird.

Bedeutet im Diagramm (Abb. 60) $N_i = \text{of}$ die induktive Blindleistung und $N_x = \text{oe}$ die kapazitive Blindleistung, so kann die eine durch die andere aufgehoben

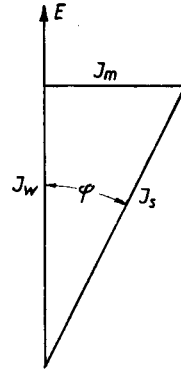


Abb. 59.

Aus vorstehendem Formelausdruck finden wir den dem Kondensator zugeführten Strom

$$I_2 = \frac{N_K \cdot 10^3 \cdot \sqrt{3}}{3 U} = \frac{N_K \cdot 10^3}{U \cdot \sqrt{3}} \text{ A,} \quad (39a)$$

während im Kondensator selbst der Strom $\frac{I_2}{\sqrt{3}}$ beträgt.

Bezeichnen wir den Widerstand des Kondensators mit R_c und seine Kapazitätsreaktanz mit x_c , so hat die Kapazitätsimpedanz die Beziehung

$$x_c = \sqrt{R_c^2 + \left(\frac{10^6}{\omega \cdot C}\right)^2}, \quad (40)$$

wobei die Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2\pi \cdot f$ und C die Kapazität in μF ist. Der Widerstand R_c ist verhältnismäßig sehr klein und kann meistens vernachlässigt werden.

Das Produkt $x_c \cdot \frac{I_2}{\sqrt{3}}$ ergibt die Spannung pro Phase, nämlich

$$U = \frac{I_2}{\sqrt{3}} \cdot \sqrt{R_c^2 + \left(\frac{10^6}{\omega \cdot C}\right)^2} \text{ V.} \quad (41)$$

Der Asynchronmotor des in Abb. 57 dargestellten Aggregates besitzt eine Leistung von 55 PS. Sein Leistungsfaktor soll durch einen parallel geschalteten Kondensator verbessert werden.

Der Wirkungsgrad bei Vollast beträgt $\eta = 0,89$; die Phasenverschiebung ist $\cos \varphi = 0,88$. Um das Diagramm (Abb. 60) konstruieren zu können, berechnen wir zunächst die Wirkleistung und die Scheinleistung, die die Beziehung haben

$$N = \frac{\text{PS} \cdot 736}{10^3} = \frac{55 \cdot 736}{1000} = 40,5 \text{ kW,}$$

$$N_s = \frac{N}{\eta} = \frac{40,5}{0,89} = 45,5 \text{ kVA.}$$

Haben wir diese Vektoren $N = \overline{oa} = 40,5 \text{ mm}$ und $N_s = \overline{ob} = 45,5 \text{ mm}$ unter Berücksichtigung des Phasenverschiebungswinkels $\cos \varphi = 0,88 = 28^\circ 20'$ im Diagramm aufgetragen und die weitere Konstruktion nach dem Verfahren, wie erläutert, durchgeführt, so finden wir eine kapazitive Blindleistung von $N_K = \overline{oe} = 20 \text{ kVA}$ und einen Leistungsfaktor $\cos \varphi' \cong 3^\circ 30' = 0,998$. Die ursprüngliche Scheinleistung $N_s = \overline{ob} = 45,5 \text{ kVA}$ setzt sich geometrisch zusammen aus der wahren Schein- oder Wirkleistung $N'_s = \overline{od} = 40,5 \text{ kVA}$ und der kapazitiven Blindleistung $N_K = \overline{bd} = 20 \text{ kVA}$. Durch die Kompensation wird demnach der ursprüngliche Strom $I = \frac{45,5 \cdot 10^3}{380 \sqrt{3} \cdot 0,88} = 78,5 \text{ A}$ auf den tatsächlichen

$$I' = \frac{78,5 \cdot 0,88}{0,998} = 69 \text{ A}$$

herabgesetzt. Die Stromersparnis ist gleich 12%.

Den der Kondensator-Batterie zugeführten Strom finden wir zu

$$I_2 = \frac{20 \cdot 10^3}{380 \cdot \sqrt{3}} = 30,5 \text{ A.}$$

Da die 3 Wickelelemente in Dreieck geschaltet sind, ist der in diesen fließende Strom

$$\frac{I_2}{\sqrt{3}} = \frac{30,5}{\sqrt{3}} = 17,6 \text{ A.}$$

Den Ohmschen Widerstand der Wickelelemente können wir vernachlässigen, somit wird die Kapazitätsreaktanz pro Phase

$$\kappa_c = \frac{U \cdot \sqrt{3}}{I_2} = \frac{380 \cdot \sqrt{3}}{30,5} = 21,6 \, \Omega$$

und die Kapazität

$$C = \frac{10^6}{\omega \cdot \kappa_c} = \frac{10^6}{2 \cdot 3,14 \cdot 50 \cdot 21,6} = 148 \, \mu\text{F}.$$

Läuft der Gleichstromgenerator nur mit seiner halben Belastung, also 10 V, 1600 A, so wird die Motorleistung etwa 29 PS sein. Bei dem normalen Motor ist $\eta = 86\%$, $\cos \varphi = 0,83$, $N_s = 24,7 \text{ kVA}$. Diese Werte im Diagramm aufgetragen, ergeben eine voreilende Phasenverschiebung $\cos \varphi = 0,965$. Beträgt die Belastung des Generators 10 V 800 A, so ist die Motorleistung etwa 17,5 PS, $\eta = 80\%$, $\cos \varphi = 0,75$ und $N_s = 16 \text{ kVA}$, daraus folgt $\cos \varphi = 0,815$ voreilend.

Die Elektrizitätswerke haben nun das Bestreben, ihre bestehenden Anlagen besser auszunützen, weil einerseits der meistens vorhandenen gewesene Energieüberschuß aufgebraucht ist und andererseits die Anwendung elektrischer Energie zunimmt. Um nun die Phasenverschiebung in angemessenen Grenzen zu halten, haben die meisten Elektrizitätswerke besondere Stromtarife herausgegeben. In vielen Fällen ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen Wirk- und Blindstrom vorgeschrieben. Durch vorhandene Wirk- und Blindstromzähler wird der Verbrauch festgestellt und entsprechend verrechnet.

Bei Über- oder Unterschreitung wird ein Zuschuß zum Rechnungsbetrage erhoben bzw. eine Vergütung gewährt. Nehmen wir z. B. an, die Phasenverschiebung habe den Wert $\cos \varphi = 0,8$, so wird nur der festgesetzte Einheitspreis verrechnet. Wird der Wert von $\cos \varphi = 0,8$ überschritten, so tritt eine Vergütung auf die kWh von 4% ein, während bei Unterschreitung z. B. $\cos \varphi = 0,6$ ein Zuschlag von 12% auf den Preis der kWh erfolgt.

Bezieht z. B. ein Groß-Abnehmer seinen Strom von einem Elektrizitätswerk, das den Verbrauch nach einem solchen besonderen Tarif verrechnet, so liegt es wohl in seinem eigenen Interesse, die Wirtschaftlichkeit seines Betriebes durch Phasenkompensationseinrichtungen zu heben. Eine Folgerung davon ist, die Frage zu stellen, ob die Anschaffungs- und Unterhaltungskosten einer derartigen Einrichtung kleiner sind als die dadurch erzielten Ersparnisse. An Hand eines Beispiels soll dieser Punkt erörtert werden, und zwar nur unter der Bedingung, daß der Preis der kWh vom Leistungsfaktor abhängig ist.

In einer Anlage arbeiten für galvanische Zwecke 2 Drehstrom-Gleichstrom-Aggregate. Die volle Leistung je einer Gleichstrommaschine beträgt 32 kW und die volle Antriebskraft je eines Drehstrommotors ist 55 PS oder 40,5 kW. Von den 55 PS werden im Jahresdurchschnitt nur 29 PS in Anspruch genommen (das sind 16 kW einer Gleichstrommaschine), dabei beträgt die Phasenverschiebung $\cos \varphi = 0,83$. In der gleichen Anlage arbeiten noch eine Anzahl anderer Motoren mit einer Leistungsaufnahme von 50 kVA, ihr mittlerer Leistungsfaktor beträgt $\cos \varphi_1 = 0,70$. Die 2 Drehstrom-Gleichstrom-Aggregate sollen nun durch je einen Kondensator bei ihrer Durchschnittsleistung von $\cos \varphi = 0,83$ nacheilend auf $\cos \varphi = 0,965$ voreilend kompensiert werden. Im Leistungs-Diagramm (Abb. 61) bedeuten die vertikalen Strecken Wattleistungen, die horizontalen wattlose Leistungen. In diesem Diagramm ist $\overline{ab}$ bzw. $\overline{hf}$ die aufgenommene Leistung der beiden Drehstrommotoren bei je 29 PS Belastung. Jeder Motor besitzt eine Wattleistung von

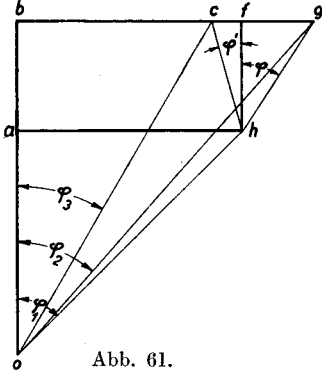
$$\frac{380 \cdot \sqrt{3} \cdot 45,5 \cdot 0,83}{1000} = 24,7 \text{ kVA},$$

während Strecke $\overline{fg}$ ihre wattlose Leistung ohne Kompensierung und $\overline{cf}$ ihre wattlose Leistung bei Kompensierung darstellt. Ferner entspricht im Diagramm Strecke $\overline{oa} = 50 \text{ kVA}$ der auf-

genommenen Leistung der übrigen Motoren, ah ihrer wattlosen Leistung. Die in dem Diagramm (Abb. 60) gekennzeichneten Strecken entsprechen nun folgenden Leistungen

$$\left. \begin{array}{l} \text{Strecke } \overline{oa} = 50 \text{ kVA} \\ \text{Strecke } \overline{ah} = \overline{bf} = 50,5 \text{ kVA} \\ \text{Strecke } ab = hf = 2 \cdot 24,7 \text{ kVA}, \\ \text{Strecke } cf = 7 \text{ kVA}, \cos \varphi' = 0,965 \text{ voreilend.} \end{array} \right\} \cos \varphi_1 = 0,70 \text{ nacheilend,}$$

Die gesamte vom Netz aufgenommene Leistung ist also Strecke $ob = 99,4 \text{ kVA}$ und die wattlose Leistung Strecke $bg = 66,5 \text{ kVA}$ ohne Kompensierung, mit Kompensierung Strecke $\bar{bc} = 43,7 \text{ kVA}$. Der Leistungsfaktor der Anlage entspricht einem $\cos \varphi_2 = 0,75$ ohne Kompensation, mit Kompensation einem $\cos \varphi_3 = 0,86$. Jeder Motor nimmt also ohne Kondensator 8 kVA wattlose Leistung auf und gibt mit Kondensator $3,5 \text{ kVA}$ wattlose Leistung an das Netz ab. Durch den Anschluß der Kondensatoren werden demnach $2 \cdot 11,5 \text{ kVA}$ wattlose Leistung im Netz gespart. Die durch die Kompensation erzielte Ersparnis hängt natürlich von dem zugrunde gelegten Tarif ab. Wird in diesem Fall für die kWh RM 0,095 eingesetzt, so kann die kWh mit $0,095 - \frac{4 \cdot 0,095}{100} = \text{RM } 0,0912$ verrechnet werden, wenn der $\cos \varphi$ über 0,8 liegt. Ohne Kompensation arbeitet die Anlage mit einem $\cos \varphi = 0,75$, die kWh wird hier mit $0,095 + \frac{5 \cdot 0,095}{100} = \text{RM } 0,0997$ verrechnet.



Bei 2400stündigem Betrieb im Jahr mit 99,4 kVA betragen also die Stromkosten

$99,4 \cdot 2400 \cdot 0,0997 \cong \text{RM } 23784$ ohne Kompensation,
 $99,4 \cdot 2400 \cdot 0,0912 \cong \text{RM } 21757$ mit Kompensation.

Von der vorhandenen Differenz sind noch die Eigenverluste der Kondensatoren abzuziehen.

Betragen diese Eigenverluste etwa 0,275%, so werden also bei 2400 Betriebsstunden $\frac{0,275 \cdot 40}{100} \cdot 2400 = 264 \text{ kWh}$ durch die Kondensatoren mehr verbraucht. Wir erzielen demnach eine jährliche Stromersparnis von

$$23\,784 - (21\,757 + 264 \cdot 0,0997) \cong \text{RM } 2001.$$

Der Preis eines Kondensators beträgt RM 600, rechnen wir hier noch 20% für Amortisation hinzu, so würden die Anschaffungskosten der Kondensatoren innerhalb von

$$\frac{(1200 + 240) \cdot 2400}{2001} = 1727 \text{ Betriebsstunden}$$

ausgeglichen sein.

Durch die Kompensation wird der primäre Strom kleiner, und somit sinken auch die Verluste im Verteilungsnetz zwischen Zähler und Motoren. Die dadurch erzielte Ersparnis an Stromkosten ist in der Rechnung nicht mit berücksichtigt worden. Wir können aber annehmen, daß hiermit ein Ausgleich an weiteren Stromkosten stattfindet und unsere Rentabilitätsberechnung annähernd stimmt.

8. Aufstellung und Wartung der Dynamomaschinen.

Da beim Versagen der Stromquelle notwendigerweise der Betrieb der gesamten galvanischen Anlage zum Stillstand kommt, ist der Dynamomaschine besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Bereits die Aufstellung des Aggregates ist für den einwandfreien Betrieb ausschlaggebend. Von schmutz- und dunstentwickelnden Räumen, also Schleiferei,

Beizraum u. dgl., ist die Maschine unbedingt abzusondern. Wenn irgend möglich, soll ein eigener Raum, mindestens ein Verschlag, zur Verfügung stehen, in welchem die Maschine vor der Einwirkung von Staub und Feuchtigkeit möglichst geschützt ist. Dieser Verschlag soll Licht haben, damit die Maschinen beobachtet werden können. Zweckmäßig teilt man den Verschlag oder Maschinenraum von der galvanischen Anlage so ab, daß die trennende Wand zwischen den Maschinen und den damit zu speisenden Bädern steht, um möglichst kurze Leitungen zu erhalten.

Der Riemenantrieb der Dynamomaschine hat in den letzten Jahren dem elektromotorischen Antrieb weichen müssen, der, wie bereits ausgeführt wurde, einen gleichmäßigen Lauf der Maschine gewährleistet.

In der unmittelbaren Nähe der Stromquelle ist die Maschinenschalttafel anzubringen bzw. der Schaltschrank, der die notwendigen Meß- und Regelgeräte aufnimmt.

Mit der Wartung der Maschinenanlage soll ein Mann beauftragt werden, der in die Konstruktion dieser Maschinen eingeweiht und mit deren Wirkungsweise vertraut ist. Dieser Mann übernimmt das Aus- und Einschalten, Regulieren und Instandhalten der Stromquelle. Er soll auch, wenn kein Elektrotechniker zur Hand ist, irgendwelche Schaltungsänderungen durchführen können.

Obwohl jede Lieferfirma ihren Maschinen eine genaue Betriebsvorschrift beigibt, sollen die wichtigsten Punkte kurz erwähnt werden:

Die Fundamente der Maschinen sind nach den Fundamentszeichnungen, die mit jeder Maschine zusammen geliefert werden, auszuführen. Die Fundamentmauerungen müssen abgebunden haben, bevor die Maschine aufgestellt wird. Beim Aufstellen ist mit der Wasserwaage nach der antreibenden Welle die Ausrichtung zu kontrollieren.

Vor der Inbetriebsetzung sind die Lager, falls durch Staub verunreinigt, mit Petroleum oder Benzin auszuwaschen, dann sind die Ölbehälter mit gereinigtem, nicht allzu dünnflüssigem Motorenöl zu füllen. Nun werden sämtliche Klemmenverbindungen und Anschlüsse kontrolliert, ob sie metallisch rein und fest verschraubt sind, die Schaltungen werden an Hand des Schaltungsschemas nachgeprüft, ferner wird nachgesehen, ob die Bürsten sich in der richtigen Stellung befinden. Danach können die Maschinen in Betrieb gesetzt und nach $\frac{1}{4}$ stündigem Leerlauf belastet werden. Während der ersten Betriebsstunden ist sorgfältig zu beobachten, ob die Bürsten funkenlos laufen und ob irgendeine unzulässige Lagererwärmung auftritt.

Metallstaub ist mit Hilfe eines Pinsels oder Blasebals täglich zu entfernen. Die Schleif- und Stirnflächen der Kollektoren werden mit einem reinen Lederlappen sauber abgewischt. Die Kollektoroberfläche ist mit feinstem Carborundumpapier mehrmals täglich zu überstreichen, damit sie stets glatt und blank bleibt. Der Ölstand ist öfters nach Vorschrift zu kontrollieren.

Ein Feuern an den Bürsten muß sofort abgestellt werden, da sowohl das Bürstenmaterial als auch der Kollektor hierbei Schaden leidet. Als Ursache hierfür kommen in Frage:

1. Die Bürsten haben eine unrichtige Stellung am Kollektor.
2. Der Kollektor ist unrund oder stellenweise angegriffen.
3. Die ganze Maschine vibriert, oder die Lager sind ausgelaufen, und der Anker läuft nicht mehr zentrisch.
4. Die Maschine ist überlastet.
5. Die Maschine ist zu schwach erregt.

Der letzte Punkt wird in der Praxis viel zu wenig beachtet. Besonders beim starken Herunterregulieren gewöhnlicher Maschinen ist oft eine starke Funkenbildung die Folge. Wendepolmaschinen sind hierin wesentlich unempfindlicher.

9. Parallelschaltung von Dynamomaschinen.

Es wird nicht selten der Fall eintreten, daß eine bestehende Anlage durch Neuanschaffung einer zweiten oder weiteren Dynamomaschine vergrößert wird und diese neuen Maschinen, mit den alten vereint, auf ein und dasselbe Leitungsnetz arbeiten sollen. Zu diesem Zweck werden die Dynamomaschinen parallel geschaltet.

Ist ein eigener Raum vorhanden, in welchem die Dynamomaschinenanlage untergebracht wird, so wird man zumeist die Leitungsanlage der größeren Stromleistung entsprechend umgestalten müssen; ist die Maschinenanlage jedoch überhaupt nicht zentralisiert, sollen vielmehr die neu aufgestellten Dynamomaschinen auf eine oder mehrere getrennte Bädergruppen oder Bäder arbeiten, so wird ja ohnedies eine neue Leitung erforderlich werden und damit das Bedürfnis einer Veränderung der alten Leitungsanlage wegfallen.

Für den Fall der Parallelschaltung mehrerer Maschinen auf ein gemeinsames Netz gilt folgendes Prinzip:

Die neue Dynamomaschine D_1 in Abb. 62 wird mit ihrem $+$ -Pol an die $+$ -Leitung, mit ihrem $-$ -Pol an die $-$ -Leitung des Netzes geschaltet. Um nun den Betrieb mit der neuen Maschine D_1 in Gemeinschaft mit der

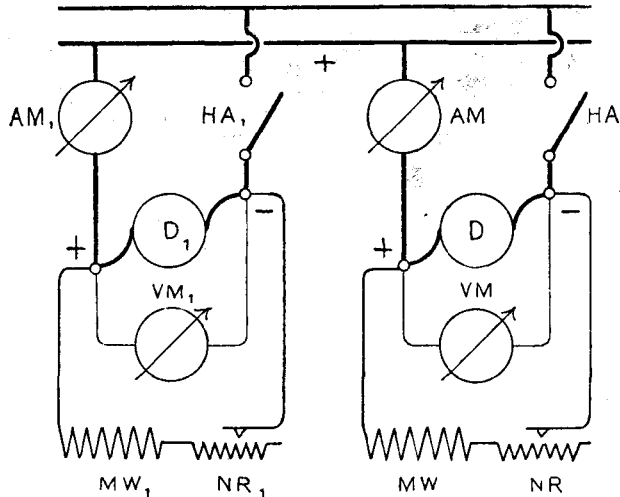


Abb. 62.

alten Maschine D zu eröffnen, wird zuerst die eine von beiden, etwa D_1 in Betrieb gesetzt, wie dies bereits erklärt ist.

VM zeigt dann die erforderliche Betriebsspannung an. Nun erregt man die Maschine D_1 , wobei der Ausschalter HA_1 offen sein muß, sonst würde von D nach D_1 Strom fließen, was zunächst einem Kurzschluß der Maschine D gleichkommt, und D_1 als Motor laufen, der seinen Strom von D bekommt. Ist die Erregung der Maschine D_1 so stark geworden, daß der Spannungsmesser VM_1 dieselbe Spannung zeigt wie VM , dann kann der Ausschalter HA_1 eingelegt werden. Es fließt aber jetzt noch kein Strom in das Netz von D_1 aus; dies wird erst dadurch erreicht, daß man die Maschine mit Hilfe des Nebenschlusses NR_1 weiter erregt, bis im Amperemeter AM_1 die auf die Dynamomaschine D_1 entfallende, an das Netz abzugebende Stromstärke angezeigt wird.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß man bei der Parallelschaltung von Dynamomaschinen wohl ganz gut Maschinen mit verschiedener Ampereleistung, niemals aber solche mit verschiedener Klemmenspannung verwenden kann.

Läßt sich der nach Aufstellung neuer Dynamomaschinen vergrößerte Betrieb derart gestalten, daß man Bäder hintereinander schaltet, dann wird man, falls die neuen Maschinen den gleichen inneren Widerstand des Ankers besitzen wie die alten, also für gleiche Stromstärke gebaut sind, die Maschinen auch hintereinander schalten können. Dabei ist die alte Leitungsanlage beizubehalten, jedoch die Bäderanlage umzugestalten.

IV. Einanker- und Kaskadenumformer.

1. Einankerumformer.

Die Elektrotechnik hat neben den Dynamos zur Erzeugung von Niederspannungsstrom auch Maschinen konstruiert und in die Praxis eingeführt, welche Dynamo und Elektromotor auf einem Anker und in einem Magnetgehäuse vereint haben, und ihnen, weil es sich also um eine direkte Umformung von Hochspannungsstrom in Niederspannungsstrom handelt, die Bezeichnung „Einanker-Umformer“ beigelegt. Natürlich kann man mit diesen Maschinen nur Gleichstrom von 110 oder 220 Volt (auch 440 Volt) in niedergespannten Gleichstrom umwandeln, und da der

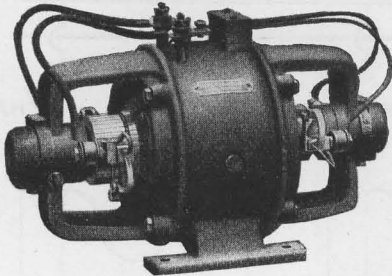


Abb. 63.

eigentliche Antriebsmotor bei diesen Maschinen bereits auf dem Anker des Umformers eingebaut ist, läuft dieser wie ein Elektromotor und kann daher bequem überall aufgestellt werden. Abb. 63 zeigt die Bauart solcher Einanker-Umformer, die selbst für größere Stromstärken von mehreren 100 A gebaut werden. Man spricht dann bei solchen Maschinen von einer Primär- und einer Sekundärleistung und versteht unter Primärspannung die Spannung des betreffenden Leitungsnetzes der Zentrale, an welche diese Maschine als Motor angeschlossen werden

muß; mit Sekundärleistung wird diejenige umgeformte Energie bezeichnet, welche aus der Maschine für die verschiedenen Zwecke nutzbar entnommen werden soll.

Die Regulierung der induzierten, sekundären Spannung kann nur auf Kosten des Nutzeffektes erfolgen. Die Methode eignet sich daher nur für kleinere Leistungen, weil an und für sich diese Umformung unökonomisch ist.

Die Ankerrückwirkung der Ströme der sekundären Seite ist der Ankerrückwirkung der entsprechenden Ströme an der primären Seite fast gleich und entgegenwirkend, folglich ist in einem solchen Umformer die Rückwirkung praktisch zu vernachlässigen. Infolge der fehlenden Ankerrückwirkung ist die Kommutation des Gleichstromumformers besser als die eines gleichgroßen Gleichstrom-Generators.

Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der abzugebenden sekundären Wattleistung zur aufgenommenen primären Wattzahl, in diesem Falle ist also die prozentuale Ausnützung

$$\eta = \frac{N_s}{N_p} \cdot 100\%.$$

2. Der Kaskadenumformer.

Die Umformung von Drehstrom in Gleichstrom geschieht durch Generatoren, die den Nachteil haben, daß sie von der Wechselstromseite schwer angehen und deshalb eine Anlaßvorrichtung erfordern. Die Motorgeneratoren bestehen aus einem synchronen oder asynchronen Drehstrommotor, gekuppelt mit einem Gleichstromgenerator. Erstere Antriebsart hat den Vorteil, daß mittels Erregung der Motor mit einem Leistungsfaktor $\cos \varphi = 1$ betrieben werden kann. Bei Verwendung eines Asynchronmotors ist das Anlassen von der Drehstromseite aus ohne Schwierigkeit möglich, dagegen besteht der Nachteil, daß der aufgenommene Wechselstrom gegenüber der Klemmenspannung phasenverschoben ist. Der Motorgenerator hat gegenüber dem Einankerumformer den Vorzug eines stabilen Ganges,

Dagegen besitzt der Kaskadenumformer einen hohen Leistungsfaktor und kann von der Drehstromseite aus angelassen werden. Er zeigt ferner selbst bei hoher Periodenzahl keine Neigung zum Pendeln. Sein Wirkungsgrad ist gleich oder angenähert dem des Einankerumformers.

Der Kaskadenumformer besteht aus einem gewöhnlichen Asynchronmotor, gekuppelt mit einer Gleichstrommaschine. Die Sekundärwicklung des Asynchronmotors und die Ankerwicklung der Gleichstrommaschine sind miteinander elektrisch verbunden. Haben der Asynchronmotor und die Gleichstrommaschine gleiche Polzahl, so ist die Umdrehungszahl des Umformers halb so groß, als wenn der Motor für sich allein betrieben wird. Ist p bzw. p_1 die halbe Polpaarzahl der Gleich- bzw. Drehstrommaschine, so ist die Umdrehungszahl des primären Teils des Umformers bei einer Periodenzahl f

$$n = \frac{f \cdot 60}{p + p_1}.$$

Ein dem Drehstrommotor zugeführter Teil der Leistung gleich $\frac{p_1}{p + p_1}$ wird zum mechanischen Antrieb verwendet, während der andere Teil der Leistung gleich $\frac{p}{p + p_1}$ vom Stator dem Rotor übertragen wird. Von hier aus erfolgt die Zuführung in Form elektrischer Energie an die Gleichstrommaschine. Der Kaskadenumformer arbeitet mit dem $\frac{p}{p + p_1}$ ten Teil als Umformer, mit dem $\frac{p_1}{p + p_1}$ ten Teil als Gleichstrommaschine. Dem Größenverhältnis der Asynchronmaschine entspricht die Umdrehungszahl des Drehfeldes $n_a = \frac{f \cdot 60}{p_1}$. Die Umdrehungszahl der Asynchronmaschine ist $n = \frac{f \cdot 60}{p + p_1}$, und die Periodenzahl des Rotors bzw. des Gleichstromankers hat die Beziehung $f_1 = \frac{p \cdot n}{60}$.

Die Anzahl der Pole der Wechsel- und Gleichstromseite soll gleich oder annähernd gleichgroß sein. Die Rotorwicklung des Motors wird in der Regel neun- oder zwölfphasig ausgeführt, wodurch die Stromwärmeverluste verhältnismäßig klein ausfallen.

Die Regulierung der Gleichstromspannung um $\pm 10\%$ ist durch Änderung des wattlosen Stromes möglich, ohne daß die Vorschaltung einer Drosselspule oder Zusatzmaschine nötig ist. Soll die Gleichstromspannung in weiten Grenzen regulierbar sein, so muß die Wechselstromseite eine große Reaktanz erhalten.

Ist die Rotorwicklung im Stern geschaltet, so wird die Rotorspasenspannung

$$U_2 = \frac{\xi_2 \cdot \frac{w_2}{2}}{\xi_1 \cdot \frac{w_1}{2}} \cdot U_1 \cdot \frac{p}{p + p_1},$$

worin U_1 die primäre Phasenspannung, $\frac{w_1}{2}$, $\frac{w_2}{2}$, ξ_1 und ξ_2 die Windungszahlen und die Wicklungsfaktoren des Stators bzw. des Rotors bedeuten. Ist andererseits die EMK des Gleichstromankers

$$E_g = 2U_2 \cdot \sqrt{2},$$

so geht hieraus hervor, daß, wenn E_g vermindert werden soll, ebenfalls U_1 proportional verkleinert werden muß. Die Differenzspannung muß durch eine vorgeschaltete Drosselspule oder einen Autotransformator ausgeglichen werden. Da die

relative Geschwindigkeit zwischen Statorwicklung und Drehfeld größer ist, als zwischen Rotorwicklung und Drehfeld, so muß der Formelausdruck für die Rotor-spasenspannung U_2 noch mit dem Faktor $\frac{p}{p+p_1}$ multipliziert werden.

Schaltet man zwischen Rotor- und Gleichstromankerwicklung eine synchrone Zusatzmaschine, so ist es möglich, bei allen Belastungen den Leistungsfaktor $\cos \varphi = 1$ zu erhalten.

Die Umformung auf eine sehr niedrige Spannung ist infolge der größeren Polzahl eines Niederspannungsgenerators im Verhältnis zu hoher Gleichstromspannung aus fabrikatorischen Gründen nicht immer empfehlenswert. Deshalb ist der Bau von solchen Maschinen für die galvanische Industrie weniger berücksichtigt worden und nur durchführbar für spezielle Zwecke, wenn Spannungen von 10–15 Volt und darüber in Frage kommen.

Der Wirkungsgrad eines Kaskadenumformers ist etwas besser als der eines Asynchron- oder Synchronmotorgenerators. Der Preis eines Kaskadenumformers einschließlich einer Drosselspule oder eines Autotransformators ist keinesfalls höher als der eines Motorgenerators. In bezug auf die Umdrehungszahl ist von diesen Umformerarten der Raumbedarf des Kaskadenumformers am geringsten.

Das Anlassen eines Kaskadenumformers geschieht in ganz normaler Weise wie bei einem Asynchronmotor. Drei um 120° versetzte Phasenenden der Motorankerwicklung, sowie ein Anlaßwiderstand sind an drei Schleifringen angeschlossen. Ein Spannungsmesser, an 2 Schleifringen angeschlossen, gerät beim Anlassen in Schwankungen. Nachdem sich die Gleichstrommaschine erregt hat, wird man in dem Moment, wo der Zeiger des Spannungsmessers durch Null hindurchgeht, den Anlasser kurzschließen. Daraufhin werden die Bürsten abgehoben und gleichzeitig alle Phasen des Motorankers im Sternpunkt kurzgeschlossen.

Beispiel: Kaskadenumformer zur Umwandlung von Drehstrom in Gleichstrom. Primär 380 Volt, $f = 50$, Gleichstromleistung 9 kW, 15 Volt, 600 Ampere.

Die Gleichstromseite erhält 4 Pole, d. h. $p = 2$, für die Motorseite ist $p_1 = 1$, der Umformer rotiert mit einer Geschwindigkeit von

$$n = \frac{50 \cdot 60}{2 + 1} = 1000 \text{ U/min,}$$

während das Drehfeld des Motors mit

$$n_d = \frac{50 \cdot 60}{1} = 3000 \text{ U/min rotiert.}$$

Die Periodenzahl des Rotors bzw. des Gleichstromankers ist $f_1 = \frac{2 \cdot 1000}{60} = 33,3$. Dieser Kaskadenumformer arbeitet mit dem $\frac{p}{p+p_1} = \frac{2}{2+1} = 0,667$ ten Teil als Umformer und mit $\frac{1}{2+1} = 0,333$ ten Teil als Gleichstrommaschine. Der gesamte Wirkungsgrad des Umformers ist $\eta = 0,7$, mithin die Wattaufnahme des Asynchronmotors $N_w = \frac{9}{0,7} = 12,9 \text{ kW}$. Die Wicklung des Stators ist eine dreiphasige Sternschaltung, folglich ergibt sich die Phasenspannung zu 220 V. Hieraus folgt der Wattstrom

$$I_{w_1} = \frac{12,9 \cdot 1000}{3 \cdot 220} \cong 19,6 \text{ A,}$$

der wattlose Strom

$$I_{w_{1l}} = 19,6 \cdot 0,431 = 8,4 \text{ A,}$$

folglich der totale Primärstrom

$$I_1 = \sqrt{19,6^2 + 8,4^2} \cong 21,3 \text{ A.}$$

Das Übersetzungsverhältnis der EMKe und der Ströme ist $\dot{u}_e = 23$ und $\dot{u}_i = 0,13$, wenn der primäre Teil eine dreiphasige, der sekundäre eine neunphasige Wicklung erhält. Die Komponenten des Rotorstromes sind somit

$$I_{w_2} = \frac{19,6}{0,13} = 151 \text{ A}, \quad I_{w_{2l}} = \frac{8,4}{0,13} + 4 = 68,5 \text{ A},$$

der totale sekundäre Strom

$$I_2 = \sqrt{151^2 + 68,5^2} = 165 \text{ A}.$$

Die Rotorspasenspannung ist annähernd 6 V, die einer EMK des Gleichstromankers von 17 V entspricht.

Der Gleichstromanker ist nur für eine effektive Leistung von $9 \cdot \sqrt{0,388} = 5,62 \text{ kW}$ zu berechnen, demnach der effektive Strom

$$I_g = \frac{5,62 \cdot 1000}{15} = 375 \text{ A}.$$

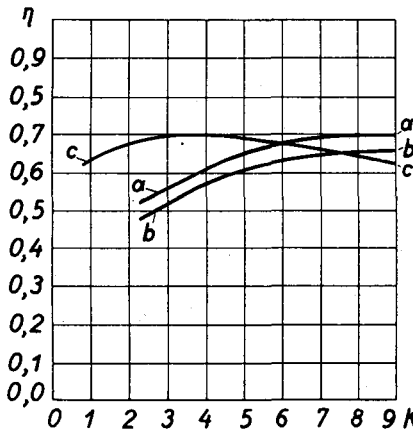


Abb. 64.

Die sekundäre Leistung des Umformers kann um den Betrag $\frac{1}{\sqrt{0,388}}$ erhöht werden, wenn die

Wattverluste der Ankerwicklung des Umformers so groß sind, wie bei einem gleichgroßen, gewöhnlichen Gleichstromgenerator.

Wir ersehen daraus, daß die Verluste in der Ankerwicklung verhältnismäßig klein sind, wodurch ein günstiger Wirkungsgrad erzielt wird.

Abb. 64 zeigt den Verlauf des Wirkungsgrades bei den verschiedenen Belastungen eines

- a) Kaskaden-Umformers bei 15 Volt,
- b) Drehstrom-Gleichstrom-Aggregates bei 15 Volt,
- c) Selen-Trockenplatten-Gleichrichters der gleichen Leistung.

Aus dem Schaubild der Wirkungsgrade geht hervor, daß bei $\frac{1}{3}$ -Leistung der Nutzeffekt des Selen-Gleichrichters kleiner ist als der der anderen Umformer. Erst bei $\frac{2}{3}$ -Leistung kreuzen sich die Wirkungsgrade des Kaskaden-Umformers und des Selen-Gleichrichters. Bei etwa $\frac{1}{3}$ -Leistung besitzt der ruhende Umformer seinen größten Wirkungsgrad und fällt mit steigender Leistung ab, während bei den rotierenden Umformern die umgekehrte Tendenz vorhanden ist.

V. Gleichrichter.

1. Allgemeines.

Steht nur ein Leitungsnetz mit Wechselstrom zur Verfügung, so kann man an dieses auch galvanische Bäder anschließen, wenn in geeigneter Weise dieser Wechselstrom zuerst in Gleichstrom umgewandelt wird. Die Umwandlung des Wechselstromes in Gleichstrom bewerkstelligt der GRISSON-Gleichrichter in der Weise, daß in mehreren unipolaren elektrolytischen Zellen die Elektroden so geschaltet sind, daß der an sie angeschlossene Wechselstrom an der Austrittsstelle als Gleichstrom erscheint.

Bei den mechanischen oder Relais-Gleichrichtern, die in der Anschaffung billiger sind und deren Betrieb sich einfacher gestaltet, geschieht die Umwandlung des Wechselstromes in Gleichstrom dadurch, daß ein schwingender Kontakt während

der Dauer einer halben Periode, d. h. eines Polwechsels den einen, und der anderen halben Periode, d. h. des zweiten Wechsels den anderen Kontakt schließt. Ein solcher Apparat besteht aus einem Transformator und einem Kontaktsystem. Der Kontakthebel ist mit einem durch einen permanenten Magneten oder eine Wicklung gleichnamig polarisierten Eisenanker verbunden, der in einem Streufeld des Transformatoreisenkerns leicht drehbar angeordnet ist.

Ein weiterer Pendelgleichrichter, genannt Quecksilberwellenstrahlgleichrichter von J. HARTMANN in Kopenhagen, beruht auf dem Prinzip eines Kontaktgleichrichters. Durch einen magnetisch gesteuerten Quecksilberstrahl, der im Takte des Wechselstromes hin und her schwingt, wird der Strom gleichgerichtet. Durch den geringen Widerstand des Quecksilberstrahles eignet sich dieser Gleichrichter auch für niedrige Spannungen. Infolge des hohen Preises kommt seine Verwendung nur bei sehr großen Leistungen in Betracht.

Alle diese Gleichrichter sind verdrängt worden durch die Glühkathoden-, Quecksilberdampf- und Trockenplattengleichrichter. Der wirksame Teil bei dem Glühkathoden- und Quecksilberdampfgleichrichter ist die Gleichrichterröhre bzw. der Glaskolben.

Der Glühkathodengleichrichter findet sein Hauptanwendungsgebiet im Bereich mittlerer Spannungen und Stromstärken, hauptsächlich bei Gleichstromspannungen über 24 V. Die Gleichrichterröhren haben im Mittel eine Lebensdauer von etwa 5000 Stunden. Der Glasgleichrichter findet hauptsächlich Anwendung für größere Stromstärken und Spannungen. Die Lebensdauer der Glaskolben kann 10000 Stunden und darüber betragen.

Für die galvanotechnische Industrie kommen für die Umwandlung von Drehstrom in Gleichstrom nur die Trockenplattengleichrichter in Frage, und zwar beherrschten Kupferoxydul- und Selengleichrichter den Markt.

Wird z. B. in der einen Richtung bei einer gewissen Spannung ein etwa fünfzigmal größerer Strom als in der anderen Richtung durchgelassen, so wird der zur Nulllinie symmetrische Wechselstrom durch ein elektrisches Ventil in einen zur Nulllinie unsymmetrischen Strom verwandelt, der sich in einen symmetrischen Wechselstrom und einen darüber gelagerten Gleichstrom zerlegen läßt. Durch Zusammenwirkung mehrerer Ventile wird Wechselstrom in Gleichstrom umgewandelt. Z. B. Sulfide der Schwermetalle mit einem Metall bilden einen Ventil- oder Kristalldetektor. An der Berührungsstelle einer Kristallstückspitze mit einer Metallfläche aus beliebigem Material wird die Wirkung des Ventils ausgeübt. Als Kristalle werden unter anderen Bleiglanz, Mangansuperoxyd, Silicium, Molybdänglanz usw. verwendet.

Die beim Detektor vorhandene, auf einem Spitzenkontakt beruhende Ventilwirkung wurde auf Berührungsflächen übertragen und somit der Trockenplattengleichrichter entwickelt. Wir unterscheiden trockene und nasse Trockenplattengleichrichter. Wird pulverförmiges Material, z. B. Kupfer-(1)-sulfid, Zinksulfid, Kupfer-(1)-jodid unter hohem Druck zu Scheiben gepreßt und auf der einen Seite Kupfer, auf der anderen Magnesium aufgepreßt, so hat die Verbindung eine ganz ähnliche Charakteristik wie der Bleiglanzdetektor. Infolge der ungleichen Stromleitfähigkeit treten in beiden Richtungen Verluste auf, weil in der Durchlaßrichtung ein verhältnismäßig großer Ohmscher Widerstand vorhanden ist und mit zunehmender Dicke der Platte steigt, auf der undurchlässigen Seite, weil die Absperrung nicht vollständig ist. Die Sicherheit gegen Durchschlag steigt mit der Dicke der Platte.

2. Kupferoxydgleichrichter.

Bei diesem Gleichrichter beruht die Ventilwirkung auf der Tatsache, daß eine Kupferscheibe, auf welche eine Kupferoxydulschicht (Cu_2O) aufgetragen ist, in der Richtung vom Kupferoxydul zum Kupfer (Flußrichtung) den Strom passieren läßt, während sie ihm in der umgekehrten Richtung (Sperrichtung) einen um viele Zehnerpotenzen größeren Widerstand entgegensetzt. Legt man an eine solche Scheibe eine Wechselspannung, so wird die positive Halbwelle ungehindert durchgelassen, während die negative Halbwelle nahezu unterdrückt wird.

Schon bei ganz geringen Spannungen ist die Ventilwirkung vorhanden. Für jeden Spannungsaugenblickswert ist das Ohmsche Gesetz maßgebend, die Stromwerte sind den Widerstandswerten umgekehrt proportional. Wird einer Gleichrichtereinheit eine Gleichstromspannung in der einen und anderen Richtung aufgedrückt

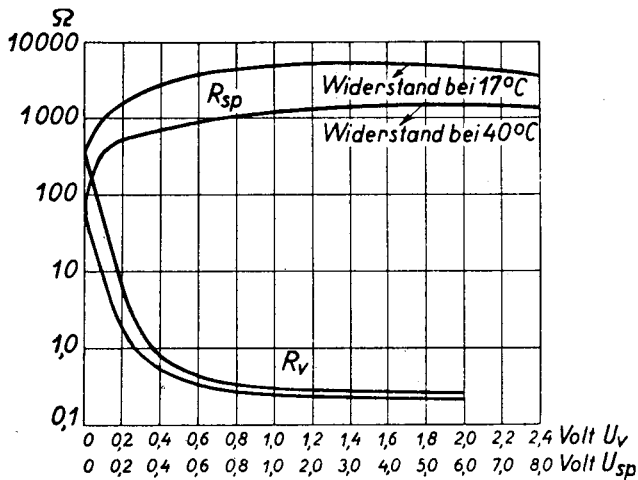


Abb. 65.

und die Stromstärken bei Kurzschluß des Verbrauchskreises gemessen, so ergeben die beiden Meßwerte das umgekehrte Verhältnis der Widerstandswerte. In Abb. 65 sind die Kennlinien einer Kupferoxydulscheibe von 40 mm Durchmesser¹⁾ veranschaulicht. Aus der hier gegebenen Vor- und Sperrspannung bzw. dem Vor- und Sperrwiderstand kann der Vor- und Sperrstrom, auch Rückstrom genannt, bestimmt werden. Es ist

$$\frac{I_v}{I_{sp}} = \frac{R_{sp}}{R_v} = G \quad (42)$$

ein Maßstab für die Güte der Gleichrichtung.

Bei gleich angelegter Spannung von 1,5 V und einer Temperatur von 40° für beide Stromrichtungen verhalten sich die Ströme umgekehrt wie die Widerstände, und zwar wie 0,41 : 2440. Bei etwa 3,67 A Vorstrom beträgt der Rückstrom 0,000615 A. Hieraus geht hervor, daß der Widerstand in der Durchlaßrichtung bei einer Betriebstemperatur von 40° nur $\frac{1}{6000}$ des Widerstandes in der Sperrichtung beträgt.

¹⁾ Nach Angaben der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

Bei einer Scheibe von 40 mm Durchmesser würde der Vorstrom von 3,67 A die Temperatur weit über 40° steigern, wir entnehmen daher der Kennlinie (Abb. 65) bei einer angelegten Gleichstromspannung von 0,35 V die Widerstände $R_v = 0,842$ und $R_{sp} = 842 \Omega$. Der Vor- und Rückstrom ist hiernach $I_v = 0,415$ bzw. $I_{sp} = 0,000415$ A und wir erhalten ein Güteverhältnis von $G = 1000$. Dieses Güteverhältnis ist ein noch brauchbarer Wert und $I_v = 0,415$ A als Mittelwert anzusprechen, denn je nach der Kühlung kann eine Gleichrichterscheibe von 40 mm Durchmesser, bei einer Sperrspannung von 5 bis 6 V, mit Strömen von etwa 0,25 bis 0,7 A belastet werden.

Wie aus den Kennlinien der Abb. 65 ersichtlich, nimmt der Widerstand einer solchen Scheibe mit steigender Temperatur ab. Bei kurzfristigen Überlastungen und genügender Wärmeabfuhr ist der Einfluß der Temperatur ohne Bedeutung, während aber bei einer dauernden Überlastung die Lebensdauer des Elementes herabgesetzt wird. Liegt eine Gleichrichtereinheit an einer konstanten Gleichspannung, und zwar so, daß der Gleichrichter den Stromkreis kurzschließt, so erfährt der Widerstand R_v eine fortgesetzte Verminderung bis zu einer Temperatur von 90°, darüber hinaus nimmt aber der Widerstand wieder zu. Ebenso wird auch der Sperrwiderstand R_{sp} , durch den Sperrstrom verursachte Stromwärme, in der Oxydulschicht wesentlich herabgesetzt. Bei einer Temperatursteigerung von 30 auf 60° fällt der Widerstand R_{sp} auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Wertes. Automatisch mit abfallendem Widerstand steigt im gleichen Maße der Sperr- oder Rückstrom. Mit Rücksicht auf die Sperrwirkung der Scheiben ist es zweckmäßig, nicht über eine Betriebstemperatur von 50 bis 60° hinauszugehen. Damit nicht höhere Temperaturen auftreten, wird man die Wärmeabfuhr durch Kühlbleche oder künstliche Kühlung verbessern. Auch die Herabsetzung der Stromdichte verstärkt die Wärmeabfuhr; die mittlere Strombelastung ist etwa 0,05 A/cm² Scheibenfläche. Bei Überlastung wird der Widerstand in der Durchlaßrichtung vergrößert und damit der Wirkungsgrad vermindert.

Eine Veränderung oder Alterung des Gleichrichters tritt innerhalb einiger tausend Betriebsstunden ein, kommt aber dann praktisch zum Stillstand; damit verbunden ist eine Verminderung des Wirkungsgrades bis zu 10%. Die Ursache der Veränderung liegt teilweise im Zusammenbau, z. B. des Druckplattengleichrichters, oder auch in Vorgängen in der Grenzschicht, die sich in einer geringen Abnahme des Widerstandes gegenüber den negativen und einer Erhöhung gegenüber den positiven Halbwellen äußern, d. h. es tritt eine Zunahme des Vorwiderstandes und eine Abnahme des Sperrwiderstandes ein.

Auf die Eigenschaften der Kupferscheiben ist die Beschaffenheit und Verarbeitung des Ausgangsmaterials von größtem Einfluß. Die fertig gestanzten Scheiben werden zur Erzeugung der Oxydulschicht einem Glühprozeß bei etwa 1000° unterworfen. Um den schichtenmäßigen Aufbau des Oxyduls zu erhalten, welches nach dem Kupfer zu immer sauerstoffärmer wird, kühlt man zunächst nur auf 500–600° ab und schreckt erst nach Erreichen dieser Zwischentemperatur auf Raumtemperatur ab, wodurch dieser Zustand fixiert wird. Außen geht die Kupferoxydulschicht in Kupferoxyd über, welches eine geringere elektrische Leitfähigkeit besitzt. Diese Schicht wird deshalb durch Schleifen, Sandstrahlen oder Beizen entfernt, bis nur eine etwa 0,05 mm starke Oxydulschicht überbleibt. Auf diese bringt man zur Verbesserung des Kontaktes eine Graphitschicht¹⁾, auf welche als Stromabnehmer eine Bleischeibe aufgepreßt bzw. eine Metallschicht aufgespritzt wird.

¹⁾ Für Spezialfälle, z. B. Meßgleichrichter, wird die Oxyduloberfläche statt der Graphitschicht mit einer Silberschicht überzogen. Die Silberschicht gibt einen besseren Kontakt und verkürzt somit die Kontaktalterung.

Derartige Elemente zusammengesetzt ergeben die Gleichrichtersäule, für deren Aufbau vorwiegend zwei Bauarten in Anwendung sind: die Druckplatten- und die Freiflächenbauart¹⁾ (Abb. 66). I veranschaulicht die Druckplattenbauart. Die gleichzurichtende Wechselfeldspannung wird einerseits durch die Kühlelektrode c, andererseits durch die Gegenelektrode b an die Oxydulschicht a angelegt. Zwischen Bleielektrode und Oxydulschicht ist ein Zwischenstück e eingefügt. Zur besseren Wärmeabführung ist das Gleichrichterelement mit vier Kühlelektroden versehen, die gleichzeitig den Strom zu- und abführen. Das Gleichrichterelement wird mittels Bolzen, Muttern und Druckplatten d zusammengepreßt. Damit etwa auftretende Druckveränderungen ausgeglichen werden, sind Federscheiben f vorgesehen. Durch die richtige Wahl der Größe und des Abstandes der Kühlelektroden,

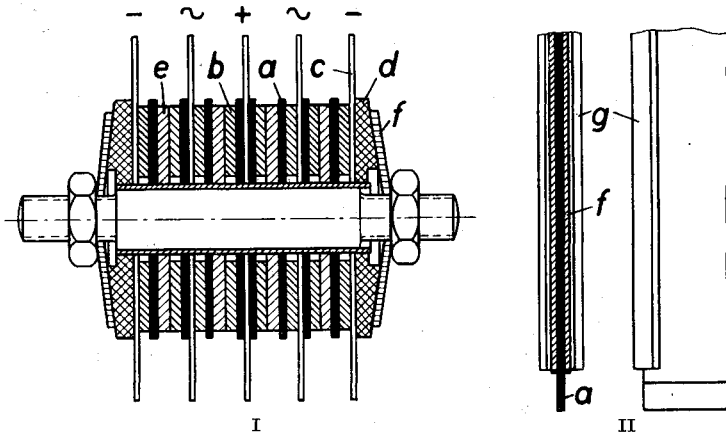


Abb. 66.

sowie durch Ausbildung der Zwischenstücke mit Lüftungskanälen wird eine wirksame Wärmeabfuhr herbeigeführt. Das Gleichrichterelement erhält gegen den Einfluß von Feuchtigkeit einen geeigneten Lacküberzug. Die vier Ventile der hier abgebildeten Gleichrichtersäule sind so angeordnet, daß einphasiger Wechselstrom mittels Graetz-Schaltung in Gleichstrom umgeformt wird.

Bei der Freiflächenbauart erfolgt die Kontaktgabe ohne Druck (Abb. 66 II). Die Gleichrichterscheibe a erhält auf beiden Seiten eine Oxydulschicht, während als Gegenelektrode eine aufgespritzte Metallschicht f verwendet wird. Die Ausnutzung ist eine doppelseitige, weil durch den Glühprozeß auf der Vorder- und Rückseite eine gleichrichtende Oxydulschicht erzeugt wird. Kühlelektroden können bei dieser Bauart nicht angeordnet werden. Die Gleichrichterscheiben werden mit Zwischenstücken und Bolzen aneinandergereiht, die Stromzu- und -abführung erfolgt durch Metallbügel g. Bei der Freiflächenbauart können verhältnismäßig große Scheiben verwendet werden, weil der Anpressungsdruck entfällt. Die Scheiben liegen zum großen Teil frei, so daß sie einem Kühlmittel ohne weiteres zugänglich sind, wodurch eine Leistungssteigerung erzielt wird. Diese Scheiben können mit 12 A Dauerbelastung beansprucht werden. Infolge der Bauart eignen sich diese Gleichrichter vorwiegend für große Ströme bei niedrigen Spannungen. Die Aufstellung von Freiflächengleichrichtern ist nur in trockenen Räumen zu empfehlen, um einen chemischen Angriff auf die aufgespritzten Metallelektroden auszuschließen.

¹⁾ Hersteller: Siemens & Halske A.-G., Berlin.

3. Selengleichrichter.

Bei dieser Art von Gleichrichtern besteht das Element aus einer beiderseits vernickelten Eisenscheibe, auf deren eine Seite eine vorwiegend aus Selen bestehende Schicht nach einem besonderen Verfahren aufgeschmolzen wird.

Selen existiert in mehreren Modifikationen. Gefälltes Selen ist amorph und geht beim Erhitzen in eine glasige nichtleitende Masse über. Kristallines Selen ist leitend. Die ursprünglich nichtleitende Schicht muß deshalb in die kristalline Modifikation übergeführt werden. Dies geschieht durch thermische Behandlung unter bestimmten Bedingungen. Auf die Selenschicht wird als Gegenelektrode eine Schicht aus einer weichen Speziallegierung aufgespritzt. Wie beim Kupferoxydulgleichrichter ist auch hier die Art der Herstellung von ausschlaggebender Bedeutung für die einwandfreie Beschaffenheit der Zelle. Abb. 67 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Elementes.

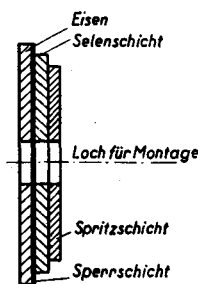


Abb. 67.

Legt man den Minuspol einer Gleichstromquelle (Batterie) an Eisen, den Pluspol über die Kontaktschicht an Selen eines solchen Elementes, so findet der Strom einen großen Widerstand vor, während bei Stromwechsel dem verhältnismäßig großen Strom ein kleiner Widerstand entgegenwirkt. Die Stromrichtung vom Eisen zum Selen ist die Durchlaßrichtung, während die entgegengesetzte Stromrichtung vom Selen zum Eisen die Sperrrichtung darstellt. Wird an ein solches Element eine Wechselspannung angelegt, so besteht die Ventilwirkung darin, daß

die positive Halbwelle ungehindert durchgelassen wird, während die negative Halbwelle nahezu unterdrückt wird.

Bei gleicher Spannung sind die Stromwerte den Widerstandswerten umgekehrt proportional. Das Verhältnis vom Durchlaßstrom zum Rückstrom ist bei den verschiedenen Spannungen ungleich groß und wird durch Abb. 68 veranschaulicht. Bei 2,1 V beträgt das Güteverhältnis etwa 1 : 8500. Im praktischen Fall liegen aber

$$\frac{I_{sp}}{I_v} = \frac{R_{sp}}{R_v}$$

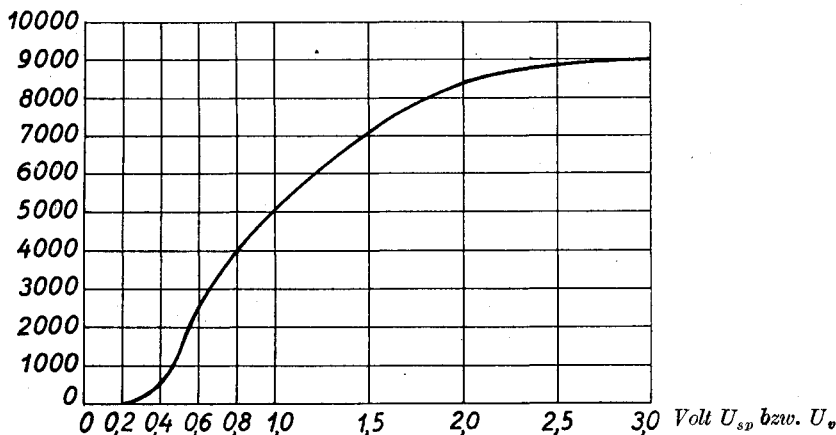


Abb. 68.

an einer Gleichrichterscheibe verschieden hohe Spannungen. Wenn z. B. in der Sperrichtung 18 V und in der Durchlaßrichtung 1 V vorhanden ist, beträgt das Güteverhältnis etwa 1 : 75. Im Vergleich zu anderen Trockenplattengleichrichtern zeichnet sich der Selengleichrichter der Freiflächenbauart durch geringes Gewicht und kleine Abmessungen aus, während die Wirkungsgrade annähernd gleich groß sind. Die zulässige Betriebstemperatur für Selengleichrichter beträgt 75–85°. Eine andauernde Überschreitung der Temperaturgrenze führt zur baldigen Zerstörung des Gleichrichters. Bei Überlastungen kann die Gegenelektrode leiden oder das Selen seine Struktur ändern, so daß hierdurch der Wirkungsgrad abnimmt. Selbst bei normalem Betrieb tritt eine Alterung bei gleichzeitigem Nachlassen des Wirkungsgrades bis zu einigen Prozenten ein. Die Alterung kennzeichnet sich hier durch Zunahme des Vorwiderstandes. Durch eine Erhöhung der sekundären Transformatorspannung mittels einer Reservestufe kann die Leistungsabgabe ausgeglichen werden, jedoch bleibt eine kleine Wirkungsgradverminderung bestehen.

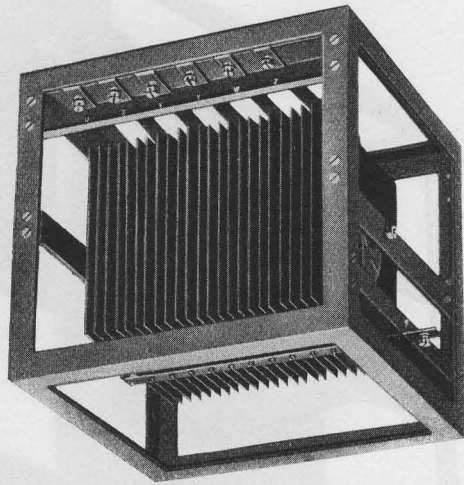


Abb. 69.

Abb. 69 zeigt eine Selengleichrichtereinheit. Dieser Gleichrichter der Freiflächenbauart ist mit Gleichrichterscheiben von 112 mm Durchmesser ausgestattet. Die Leistung dieser Gleichrichtereinheit beträgt auf der Gleichstromseite 6 V 100 A. Zwischen einer Kühleisenscheibe, die 230 × 230 mm groß bzw. 2 mm dick ist und aus Aluminium besteht, und einer Gleichrichterscheibe befinden sich zwei Kontaktscheiben aus Messing mit dazwischenliegender Kontaktfahne. Die Gegenelektrode, bestehend aus einer Spritzschicht, bedeckt die Gleichrichterscheibe oben und unten nicht ganz, damit Kurzschluß vermieden wird. An die Spritzschicht reiht sich eine federnde Kontaktscheibe aus Messing oder vernickeltem Eisen an. Die Kontaktscheibe besitzt nach innen zu eine Aussparung, in der eine Pertinaxscheibe liegt. Diese Scheibe hat den Zweck, den Anpressungsdruck der Gleichrichterscheiben aufzunehmen. Die in Abb. 69 dargestellte Gleichrichtereinheit besitzt eine Mittelpunkts- oder Gegentaktschaltung, die in Abb. 76 veranschaulicht ist. Beträgt in diesem Fall der effektive Strom I_z je Gleichrichterzweig 41 A, der zulässige Effektivwert des Durchlaßstromes je Gleichrichterscheibe $I_s = 10$ A, so ist die Anzahl der parallel zu schaltenden Gleichrichterscheiben je Gleichrichterzweig $p = \frac{I_z}{I_s} = \frac{41}{10} \approx 4$. Bedeutet s die Anzahl der in Reihe geschalteten Gleichrichterscheiben je Gleichrichterzweig, so ergibt sich die gesamte Anzahl von Gleichrichterscheiben zu $z = 6 \cdot p \cdot s = 6 \cdot 4 \cdot 1 = 24$, die der in Abb. 69 in seiner äußeren Ansicht dargestellte Gleichrichter auch besitzt. Zwischen zwei Gleichrichterscheiben liegen Kontaktscheiben mit der Ableitungsfahne für die Gleichstromseite, während die Ableitungsfahnen der Wechselstromseite mit je einer Außenseite einer Gleichrichterscheibe in Verbindung stehen. Zwischen je zwei Gleichrichter- und Abkühlungs-scheiben liegt eine Isolierscheibe. Durch die Kühleisenscheiben läßt sich die Strombelastung der Gleichrichterscheiben auf das etwa $2\frac{1}{2}$ -fache steigern. Die ganze

Einheit sitzt auf einem isolierten Bolzen und wird durch Muttern unter einem mäßigen Druck zusammengehalten. Die dreiphasige Mittelpunktsschaltung, vielfach auch sechsphasige Schaltung genannt, eignet sich nur für Spannungen bis 6 V. Größere Spannungen erfordern dieselbe Plattenzahl wie die dreiphasige Graetz-Schaltung. Letztere Schaltung hat hier den Vorzug, weil der Gleichrichtertransformator für eine bedeutend kleinere Scheinleistung ausgelegt werden kann.

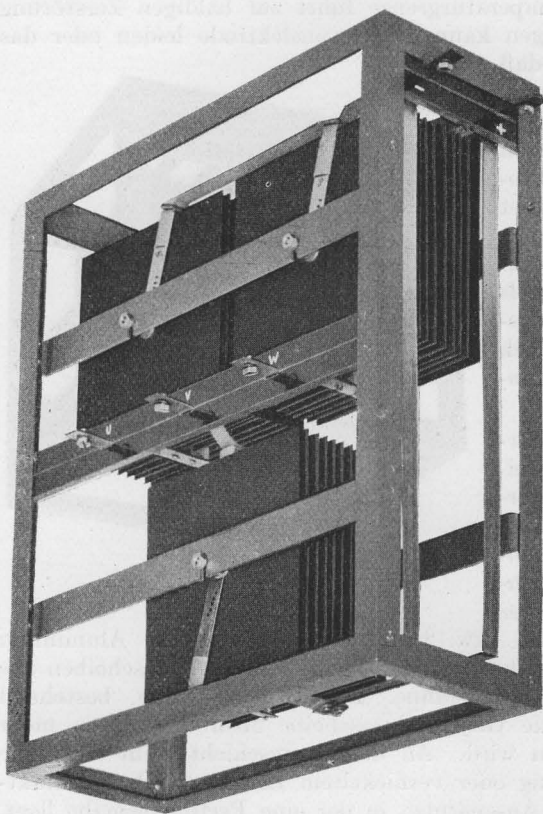


Abb. 70.

Abb. 70 zeigt eine Gleichrichtereinheit für Drehstromanschluß mit Graetz-Schaltung und besitzt eine Gleichstromleistung von 12 V, 100 A. Ist der zulässige Effektivwert des Durchlaßstromes je Gleichrichterscheibe $I_s = 10$ A, so erhalten wir die Anzahl der parallel zu schaltenden Gleichrichterscheiben je Gleichrichterzweig zu $p = \frac{I_z}{I_s} = \frac{58}{10} \approx 6$, wenn der Gleichrichterzweigstrom $I_z = 58$ A ist. Die Anzahl der in Reihe geschalteten Gleichrichterscheiben ist $s = 1$, folglich die gesamte Anzahl der Gleichrichterscheiben der ganzen Einheit $z = 6 \cdot 6 \cdot 1 = 36$. Die Schaltung wird durch Abb. 77 veranschaulicht. Jeder Gleichrichterzweig ist mit 11 Küblscheiben ausgestattet. Die Gleichrichterscheiben haben wieder einen Durchmesser von 112 mm; zwei solcher Scheiben befinden sich zwischen zwei Küblscheiben. Die Ableitungsfahnen sind zwischen Kontaktscheiben angeordnet, während Isolierscheiben zwischen den einzelnen Ventilen nicht notwendig sind.

Die Belastung einer Selengleichrichterscheibe ist abhängig von ihrer Größe, Schaltung und Belastungsart. Deshalb werden Scheiben von verschieden großer wirksamer Fläche hergestellt. In der nachstehenden Tabelle ist für Widerstandsbelastung, die für die galvanischen Bäder ausschließlich in Betracht kommt, in einphasiger Einweg- und Zweiwegschaltung (letztere auch vielfach Vollwegschaltung genannt), die maximale Strombelastung wiedergegeben.

Durchmesser der Gleichrichterscheibe	mm	18	25	35	45	67	84	112	112 mit Küblscheibe
Maximaler Strom in einphasiger Einwegschaltung	A	0,025	0,06	0,15	0,30	0,60	1,2	2,0	5,0
Maximaler Strom in einphasiger Zweiwegschaltung	A	0,05	0,125	0,30	0,60	1,2	2,4	4,0	10,0

Durch Parallelschalten einer entsprechenden Anzahl von Scheiben kann das Gleichrichtergerät für beliebig größere Stromstärken dimensioniert werden. Der höchstzulässige Durchlaßstrom beträgt pro 1 cm^2 wirksamer Scheibenfläche etwa 40 bis 50 mA, und die wirksame zur wahren Fläche kann mit 50 bis 85% bewertet werden, wobei der kleinste Prozentsatz der kleinsten Scheibe und steigend bis zum größten der größten Scheibe entspricht.

Die maximale Sperrspannung einer Selengleichrichterscheibe beträgt 18 V. Wird nun eine Wechselspannung von 18 V einem Gleichrichter mit einphasiger Graetz-Schaltung zugeführt, so tritt diese Spannung in jedem Brückenweig (Abb. 71) als Sperrspannung auf. In diesem Fall ist eine Reihenschaltung von Platten nicht

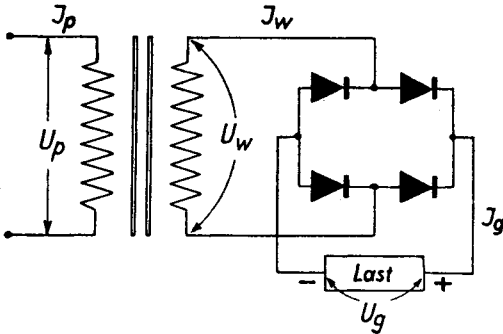


Abb. 71.

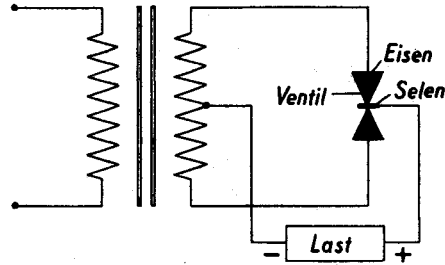


Abb. 72.

erforderlich, der Gleichrichter erhält nur insgesamt 4 Platten. Bei Widerstandsbelastung ergibt diese Wechselspannung eine Gleichspannung von etwa 14 V. Soll bei einer Gegentaktschaltung die gleiche Gleichspannung von 14 V erreicht werden, so ist in jeder sekundären Wicklungshälfte des Transformators eine Wechselspannung von 18 V erforderlich (Abb 72). In jedem Gleichrichterzweig tritt als Sperrspannung die Spannung $2 \times 18 = 36 \text{ V}$ auf. Jeder von den beiden Zweigen muß 2 hintereinandergeschaltete Platten erhalten. Um bei dieser Schaltung mit nur einer Platte je Zweig auszukommen, muß eine Wechselspannung von 9 V zugeführt werden. Die Sperrspannung in jedem Gleichrichterzweig ist $2 \times 9 = 18 \text{ V}$ und die Gleichspannung beträgt ca. 7 V. Aus Vorerwähntem geht hervor, daß bei Gleichspannungen bis 7 V der Gegentakt-Gleichrichter mit Vorteil Verwendung findet, allerdings muß die sekundäre Wicklung des Transformators einen Mittelabzweig erhalten, während die Graetz-Schaltung 4 Platten erfordert. Bei Gleichspannungen über 7 V ist für beide Schaltungen die gleiche Plattenzahl notwendig. Die Graetz-Schaltung ist hier im Vorteil, weil die sekundäre Transformator-Wicklung keine Mittelanzapfung erfordert. In nachstehender Tabelle sind die maximalen Sperr- und Gleichspannungen, den einzelnen Scheibengrößen, der Schaltung und Stromart pro vollbelasteter Scheibe bei Widerstandsbelastung entsprechend, verzeichnet.

Plattendurchmesser	mm	18	25	35	45	67	84	112
Max. Sperrspannung pro Scheibe	V	18	18	18	18	18	16	14
Gleichspannung bei einphasiger Stromzuführung	Graetzschaltung	V	14	14	14	14	11	11
	Gegentaktschaltung	V	7	7	7	7	5	5
Gleichspannung bei dreiphasiger Stromzuführung	Graetzschaltung	V	20	20	20	20	15	15
	Gegentaktschaltung	V	10	10	10	10	7	7

Die Selengleichrichter vertragen eine zulässige Dauergesamttemperatur von 75° , gemessen zwischen den Platten des Elementes. Beträgt z. B. die Übertemperatur 40° , so kann die Raumtemperatur bis 35° steigen, so daß dieser Gleichrichter in Kesselhäusern oder in tropischen Gegenden Aufstellung finden kann. Besteht die Möglichkeit des Zutritts von Feuchtigkeit oder gar Säurenebeln zu den Platten, so müssen diese mit einem Spezialschutzlack überzogen werden.

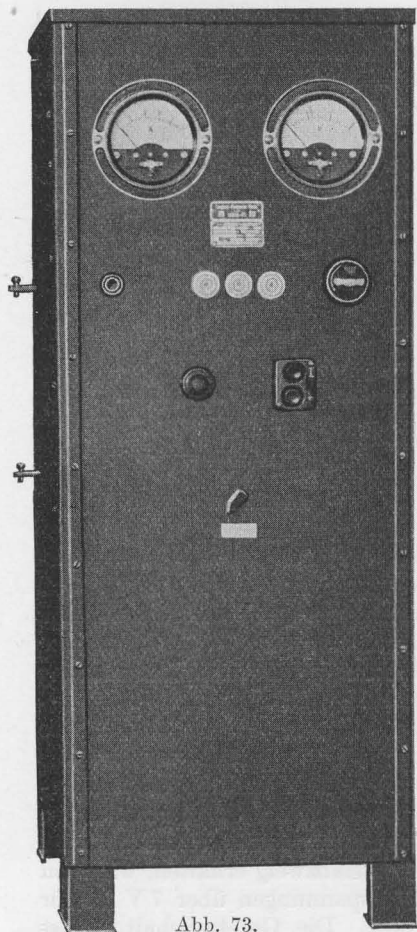


Abb. 73.

Abb. 73 zeigt einen Selengleichrichter, wie er für galvanische Anlagen in Anwendung ist¹⁾. Gleichrichter, Transformator, Stufenschalter usw. sind in einem Schrank aus Eisenblech untergebracht, der auf der Vorderseite die Meßinstrumente, Sicherungen und Schalter trägt. Eine Signallampe leuchtet auf, wenn das Gerät in Betrieb ist. Auf der Rückseite befindet sich ein dreipoliges Klemmbrett zum Anschluß an das Drehstromnetz. Der untere Drehgriff auf der Vorderseite betätigt den Stufenschalter zur Konstanthaltung der Spannung zwischen Leerlauf und Vollast. Durch weitere Anzapfungen an der Primärwicklung ist es möglich, den Regulierbereich zu verbreitern und die einzelnen Stufen zu verkleinern. Die Gleichrichter für 3, 5 und 7 V werden bei Drehstromanschluß mit Dreiphasen-Gegentaktschaltung, für 12 und 14 V mit Dreiphasen-Graetz-Schaltung gebaut.

Die Gleichrichter sollen möglichst von der Bäderanlage getrennt aufgestellt werden. Ist dies nicht durchführbar, so ist eine besonders intensive Belüftung des Raumes vorzusehen, außerdem ist eine Schutzlackierung gegen die Einwirkung von Feuchtigkeit oder Säuredämpfen anzubringen.

Werden Gleichrichtergeräte parallel geschaltet, so müssen sie gleichen inneren Widerstand besitzen, anderenfalls sind Ausgleichswiderstände in die Gleich- oder Wechselstromleitung zu legen.

4. Gleichrichterschaltungen.

Bei den Gleichrichtergeräten sind Einweg- und Zweiwegschaltungen zu unterscheiden. Bei der Einwegschaltung wird nur eine Halbwelle des Wechselstromes ausgenutzt, d. h. die positive Halbwelle wird ungehindert durchgelassen, während die negative Halbwelle abgesperrt wird. Bei der Zweiwegschaltung wird die positive, wie auch die negative Halbwelle zur Stromlieferung herangezogen. Als einfachste Schaltung wird bei der Einphasen-Einwegschaltung nur ein Ventil verwendet, während durch Kombination mehrerer Ventile die Zweiweg- oder Vollwegschaltung hergestellt werden kann. Bei letzterer Schaltungsart unterscheiden wir die Graetz-

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfhanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Gegentakt- oder Mittelpunktschaltung. In Abb. 71 und 72 ist die einphasige Graetz- und Gegentakt-Schaltung dargestellt. Die Anzahl der Platten, die bei diesen Schaltungen für die galvanische Industrie in Frage kommen, ist bereits behandelt worden. Es wäre nur noch zu zeigen, wie man die Gleichrichterplatten hintereinander oder parallel schaltet. Abb. 74 und 75 zeigen die Einheit der Reihenschaltung bzw. die der Parallelschaltung von Gleichrichterscheiben.



Abb. 74.

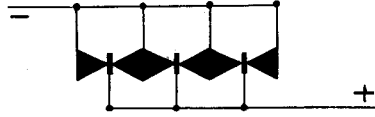


Abb. 75.

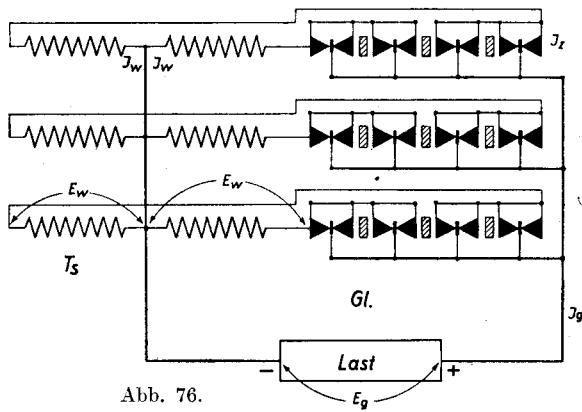
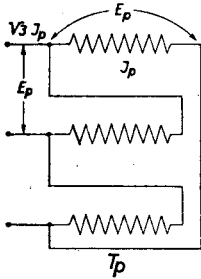


Abb. 76.

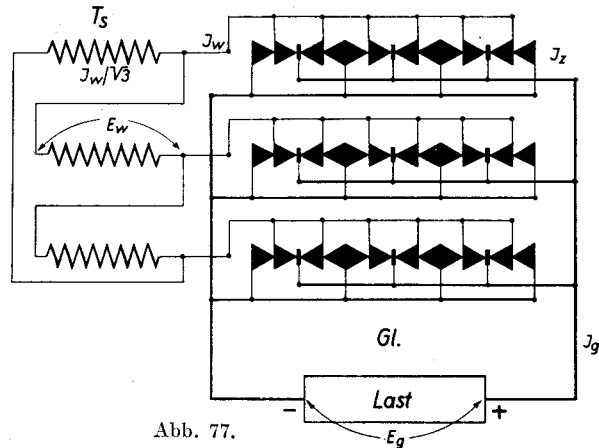
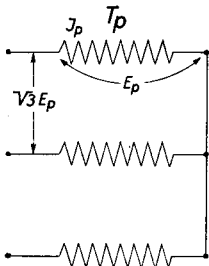


Abb. 77.

Für den in Abb. 69 dargestellten Gleichrichter veranschaulicht Abb. 76 das Schaltbild. Der besseren Übersicht halber ist für jede Phase deren Anteil an Gleichrichterelementen einzeln dargestellt, während in der praktischen Ausführung (Abb. 69) alle Elemente auf einen Bolzen aufgereiht sind. Abb. 77 zeigt das Schaltbild für Drehstromanschluß mit Graetz-Schaltung entsprechend der natürlichen

Darstellung Abb. 70. In den Schaltbildern Abb. 76 und 77 stellt T_p bzw. T_s die primäre und sekundäre Wicklung des Transformators dar, während Gl die schematische Darstellung des Gleichrichters bedeutet.

5. Transformatoren.

Der Transformator verwandelt Ein- oder Mehrphasenstrom in solchen gleicher Art von derselben Periodenzahl, aber anderer Spannung. Durch den Kraftlinienwechsel, der durch den primären Wechselstrom in den primären Windungen entsteht, wird in einer zweiten Windungsgruppe, den Sekundärwindungen, eine EMK erzeugt. Nach der Form des Eisenkörpers und der Anordnung der Wicklungen unterscheidet man Kern- und Manteltransformatoren. Bei ersteren liegt die Wicklung um den Eisenkörper, während bei den Manteltransformatoren der Eisenkörper in die zuvor hergestellten Spulen hinein- und darum herumgebaut werden muß. Bei den Kerntransformatoren wird die Wicklung, bei den Manteltransformatoren das Eisen besser gekühlt. Der Eisenkörper besteht aus dünnen Blechen, die durch Wasserglasanstrich oder Seidenpapier voneinander getrennt sind, damit das Auftreten von Hysteresis- und Wirbelströmen auf ein Mindestmaß herabgedrückt wird. Man unterscheidet luft- und ölgekühlte Transformatoren. Eine weitere künstliche Kühlung wird durch Zuführung gepreßter Luft erzielt, oder das den Transformator umgebende Öl wird wiederum durch Kühlwasserschlangen gekühlt. Der Kerntransformator ist die wohl am meisten verwendete Type und wird für den hier in Frage stehenden Zweck luftgekühlt verwendet.

Für Krafttransformatoren wird der Eisenverlust etwas größer angenommen als der Kupferverlust. Eine zu große Differenz zwischen Kupfer- und Eisenverlust ist mit Rücksicht auf den Spannungsabfall und die Erwärmung des Kupfers nicht angängig.

Durch das Zusammenwirken der Ströme in beiden Wicklungen entsteht ein magnetisches Feld, das einen Induktionsfluß hervorruft. Die in beiden Wicklungen induzierten EMKe sind proportional dem Induktionsfluß, der Periodenzahl und der Windungszahl. Bei einem zeitlichen Verlauf des Induktionsflusses nach dem Sinusgesetz erhält der effektive Mittelwert der EMK die Größe

$$E = 4,44 \cdot f \cdot \mathfrak{B}_{\max} \cdot F \cdot w \cdot 10^{-8} \text{ V}, \quad (43)$$

wenn f die Periodenzahl (Frequenz), $\mathfrak{B}_{\max}$ die Induktion im Kern, F den Eisenquerschnitt in cm^2 und w die primäre Windungszahl bedeutet. Die Klemmenspannungen unterscheiden sich von den induzierten EMKen nur um den Spannungsverlust, der durch den Widerstand in den Wicklungen verursacht wird, wenn eine induktionsfreie Belastung vorliegt. Schätzungsweise kann bei kleinen Leistungen der Spannungsverlust zu etwa 3%, bei großen Leistungen zu 1% und weniger angenommen werden. Ist E_s die sekundäre Spannung, e_s der prozentuale sekundäre Spannungsverlust, w_s die sekundäre Windungszahl, und verhalten sich die Windungszahlen wie die elektromotorischen Kräfte, so wird

$$w_s = w_p \frac{E_s + e_s}{E_p}. \quad (44)$$

Wird die sekundäre Seite des Transformators durch Glühlampen oder durch einen Trockenplatten-Gleichrichter belastet, so erzeugt die EMK einen Strom, dessen Größe ihr direkt proportional, dem Widerstand des ganzen Stromkreises umgekehrt proportional ist. Dieser Strom beeinflusst den Induktionsfluß, indem die EMK sinkt, demzufolge aber im primären Kreis die Stromstärke wächst. Beide Stromstärken sind bei größerer Belastung einander annähernd proportional und ihre Phasen entgegengerichtet. Die resultierende Wirkung, aus der magnetisierenden Wirkung der

primären Wicklung und der entmagnetisierenden Wirkung der sekundären Wicklung entstanden, reicht hin, um den gleichgroßen Induktionsfluß aufrecht zu erhalten.

Den Einfluß, den eine Differenz der Induktionsflüsse in der sekundären und primären Wicklung verursacht, nennt man Streuung. Durch die Streuung entsteht ein weiterer Spannungsabfall. Je größer die Phasenverschiebung im Sekundärkreis ist, desto größer ist der Spannungsabfall. Bei induktionsfreier Belastung ist die Phasenverschiebung gleich Null, während bei induktiver Belastung (z. B. die Stromzuführung an Asynchronmotoren) der Spannungsabfall infolge der Streuung bedeutend ist.

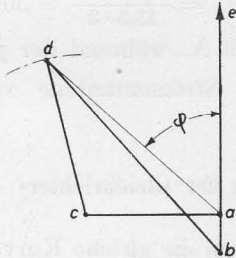


Abb. 78.

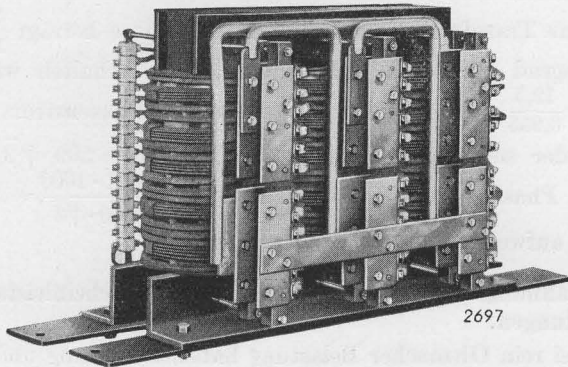


Abb. 79.

Beispiel: Im Einphasentransformator wird bei einer sekundären Leistung N_s und einer sekundären Spannung U_s der sekundäre Strom $I_s = \frac{N_s}{U_s}$, bzw. der primäre Strom $I_p = \frac{I_s}{\text{Transf. Verhältnis}}$ erzeugt. Verstehen wir unter Transformationsverhältnis das Verhältnis der primären zur sekundären Spannung, so setzt sich der tatsächliche primäre Strom bei induktionsfreier Belastung zusammen aus

$$I_p' = I_p + I_0,$$

wobei I_0 der Leerlaufstrom des Transformators ist. Letzterer ergibt sich in geometrischer Zusammensetzung aus dem Magnetisierungsstrom und demjenigen durch Hysteresisverluste.

Den wirklichen Primärstrom bei induktiver Belastung erhalten wir auf graphischem Wege. In Abb. 78 ist die Wattkomponente $\overline{ab}$ der Leerlaufstrom und die wattlose Komponente $\overline{ac}$ der Magnetisierungsstrom. Schlagen wir im Punkte c mit der Größe des Primärstromes $I_p = \overline{cd}$ einen Kreisbogen, tragen wir von Linie $\overline{ae}$ im Winkelabstande $\cos \varphi$ die Linie $\overline{ad}$ an, so erhalten wir den Schnittpunkt d, der wirkliche Primärstrom ist $I_p' = \overline{db}$.

Der Ohmsche Spannungsabfall beträgt bei Transformatoren mit einer Leistung von 10 bis 50 kW etwa 2%, während der induktive etwa den doppelten Wert hat.

Um die Streuung auf ein Mindestmaß herabzudrücken, ordnet man beide Wicklungen auf einem Kern als Zylinderspulen an. Der zwischen den beiden Wicklungen entstehende Luftraum verursacht die Streuung. Sind die Spulen unterteilt, so spricht man von Scheibenspulen. Diese Anordnung ist die günstigere in bezug auf Reduzierung der Streuung. Der zwischen beiden Wicklungen entstehende Luftraum hängt von der Isolierung der Wicklungen und von der Kühlung des Transformators ab.

Abb. 79 stellt die Ansicht eines luftgekühlten Dreiphasen-Wechselstromtransformators dar¹⁾. Er leistet 12,5 kVA bei $\wedge/\Delta$ Schaltung 380/13,5 Volt, 50 Perioden und ist nach der Dreierkerntype mit in einer Ebene stehenden Kernen gebaut. Die Wicklung ist in Form von Scheibenspulen ausgeführt. Auf jedem Kern sind abwechselnd primäre und sekundäre Spulen angebracht. Auf der vorderen Seite des Transformators befinden sich die Klemmen für den sekundären Anschluß, auf der hinteren die primären Anschlüsse. Die primäre Wicklung erhält je Phase 12 Anzapfungen, damit ein Ausgleich von Netz- und Belastungsschwankungen vorgenommen werden kann.

Das Transformationsverhältnis pro Phase beträgt $\frac{220}{13,5} = 16,3$. Wird der Wirkungsgrad η zu 95,5% angenommen, so erhalten wir die primäre Leistung zu $N_p = \frac{12,5}{0,955} = 13,1$ kVA. Der sekundäre Phasenstrom ist $I_w = \frac{12,5 \cdot 1000}{13,5 \cdot 3} = 309$ A und der sekundäre Leitungsstrom $I_w \cdot \sqrt{3} = 309 \cdot \sqrt{3} = 535$ A, während der primäre Phasen- oder Leitungsstrom $I_p = \frac{13,1 \cdot 1000}{380 \cdot \sqrt{3}} = 20$ A Stromentnahme vom Netz aufweist.

6. Spannungs- bzw. Stromverhältnisse und Scheinleistungen der Gleichrichterschaltungen.

Bei rein Ohmscher Belastung haben Spannung und Strom die gleiche Kurvenform. Andere Belastungsarten haben eine verschiedenartige Kurvenform, und so ist zur Erzielung der gleichen Nenngleichspannung für die verschiedenen Belastungsarten verschieden großer Wechselstrom und Spannung nötig. Gegenüber der rein Ohmschen Belastung ist bei induktiver Belastung eine höhere, bei Batterieladung eine kleinere Wechselspannung erforderlich. Da neben dem Ohmschen Widerstand im Stromkreis der innere Widerstand der Batterie, der Widerstand der Zuleitungen, sowie die Kapazität der Batterie ausschlaggebend sind, lassen sich allgemein gültige Zahlen nicht angeben. Ganz nach der spezifischen Belastung einer Gleichrichterschaltung verhält sich die notwendige Wechselspannung. Liegt die Belastung unter dem Nennstrom, so sinkt der innere Spannungsabfall, während die Gleichspannung am Verbraucher steigt.

Bei Ohmscher Belastung entsprechen dem abgegebenen Strom und der zugeführten Spannung verhältnismäßige Augenblickswerte. Da der Belastungswiderstand gegenüber dem Gleichrichterwiderstand ein vielfacher ist, wird durch ersteren der Strom bestimmt, daher haben Änderungen des Gleichrichterwiderstandes nur geringen Einfluß auf den Belastungsstrom. Wir erhalten bei den Belastungsarten verschiedene Werte für die mittlere Gleichspannung, wenn die zugeführte Spannung und der mittlere Belastungsstrom gleichbleiben. Bei einer Batterieladung ist die mittlere Belastungsspannung etwa ein Drittel größer als bei Widerstandsbelastung.

Bleibt die Streuung des Transformators und dessen Spannungsabfall, sowie der des Gleichrichters unberücksichtigt, so besteht bei sinusförmiger Wechselspannung die Stromkurve aus Teilen einer Sinuskurve. Wird ein verlustloser Gleichrichter und rein Ohmsche Belastung angenommen, sowie für die Effektiv- und Mittelwerte der Höchstwert der Sinuskurve gleich 1 gesetzt, so erhalten wir für die einphasige Graetz-Schaltung folgende Beziehungen²⁾: Ist I_w der Effektivwert des sekundären Leiter- oder Phasenstromes, I_g arithmetischer Mittelwert des Gleichstromes, $I_{\max}$

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

²⁾ K. MATIER: Elektrotechn. u. Masch.-Bau 53 (1935) S. 577/81.

der Scheitelwert des sekundären Leiterstromes und $n = 2$ die Phasenzahl bei einphasigem Wechselstrom, so folgt

$$I_g = \frac{I_{\max} \cdot 2n}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) = \frac{I_{\max} \cdot 2 \cdot 2}{3,14} \cdot 0,707 = 0,9 I_{\max}$$

$$\frac{I_w}{I_g} = \frac{I_{\max}}{0,9 I_{\max}} = 1,111 \quad \text{oder} \quad I_w = 1,111 I_g.$$

Bezeichnet I_z den Effektivwert des Stromes je Gleichrichterzweig, so wird $\frac{I_z}{I_g} = 0,785$.

Der arithmetische Mittelwert der gleichgerichteten Spannung errechnet sich aus

$$U_g = \frac{2n \cdot U_{\max}}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) = \frac{2 \cdot 2 \cdot U_{\max}}{3,14} \cdot 0,707 = 0,9 U_{\max},$$

und gibt $U_{\max}$ den Scheitelwert der verketteten Leiterspannung oder bei Vernachlässigung des Spannungsabfalles des Gleichrichters den Höchstwert der gleichgerichteten Spannung am Gleichstromverbraucher an, ist ferner U_w der Effektivwert der sekundären Leiterspannung, so besteht das Verhältnis

$$\frac{U_w}{U_g} = \frac{U_{\max}}{0,9 U_{\max}} = 1,111 \quad \text{oder} \quad U_w = 1,111 U_g.$$

Beträgt die Leistung auf der Gleichstromseite $N_g = I_g \cdot U_g$, so ist für die sekundäre Scheinleistung des Transformators das Produkt $N_s = I_w \cdot U_w$, mithin wird

$$N_s = 1,111 I_g \cdot 1,111 \cdot U_g = 1,23 I_g \cdot U_g.$$

Im Einphasentransformator ist bei einer sekundären Leistung N_s und einer sekundären Spannung U_w der sekundäre Strom $I_w = \frac{N_s}{U_w}$; der primäre Strom ist annähernd $I_p = \frac{I_w}{\frac{U_p}{U_w}} = \frac{I_w \cdot U_w}{U_p}$, wobei wir unter $\frac{U_p}{U_w}$ das Transformationsverhältnis verstehen. Die primäre Scheinleistung ergibt sich aus der Formel

$$N_p = I_p \cdot U_p = \frac{I_w \cdot U_w \cdot U_p}{U_p} = I_w \cdot U_w.$$

Daraus geht hervor, daß der arithmetische Mittelwert der primären Scheinleistung gleich dem der sekundären Scheinleistung ist, nämlich $N_p = N_s$, folglich ist die gesamte Scheinleistung des Einphasentransformators

$$N_t = \frac{N_p + N_s}{2} = \frac{1,111 I_g \cdot 1,111 \cdot U_g + 1,111 I_g \cdot 1,111 \cdot U_g}{2} = 1,23 I_g \cdot U_g,$$

d. h. die Scheinleistung des Transformators beträgt das 1,23fache der Gleichstromleistung des Gleichrichters.

Infolge des besseren Wirkungsgrades und der prozentualen bedeutend kleineren Welligkeit des Gleichstromes verwendet man vorteilhafter, wenn angängig, Drehstrom-Gleichrichter. Bei einer Einphasen-Graetz-Schaltung beträgt die Welligkeit des Gleichstromes etwa 48%, man ist jedoch in der Lage, mittels Drosselspulen und Kondensatoren die Glättung des Gleichstromes auf ein gewisses Maß herunterzudrücken. Durch die Glättung ändert sich natürlich auch der Wechselspannungswert gegenüber derselben Gleichspannung ohne Glättung.

Für die galvanische Industrie erfordern die Bäder verhältnismäßig kleine Spannungen, dafür aber hohe Stromstärken, und da hier rein Ohmsche Belastung vorliegt, kommen für diesen Industriezweig hauptsächlich Drehstrom-Gleichrichter mit Graetz- oder Mittelpunkt- bzw. Gegentaktschaltung in Frage.

Bei der Mittelpunkt- bzw. Gegentaktschaltung (Abb. 76) haben wir folgende Beziehungen: Der arithmetische Mittelwert des Gleichstromes I_g und der effektive Gleichrichterzweigstrom I_z entsprechen, wenn die Phasenzahl $n = 6$ ist,

$$I_g = \frac{I_{\max} \cdot 2n}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) = \frac{I_{\max} \cdot 2 \cdot 6}{3,14} \cdot 0,259 = I_{\max} \cdot 0,989,$$

$$I_z = I_{\max} \cdot \sqrt{\frac{1}{2n} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)} = I_{\max} \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 6} + \frac{1}{2 \cdot 3,14} \cdot 0,5} = I_{\max} \cdot 0,404,$$

daraus die Verhältniszahlen

$$\frac{I_w}{I_g} = \frac{I_z}{I_g} = \frac{0,404}{0,989} = 0,4086, \quad I_g = \frac{I_w}{0,4086}, \quad I_z = I_g \cdot 0,4086.$$

Den arithmetischen Mittelwert der Gleichspannung U_g und den Effektivwert der sekundären Wechselspannung U_w erhalten wir aus

$$U_g = \frac{U_{\max} \cdot n}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) = \frac{U_{\max} \cdot 6}{3,14} \cdot 0,5 = U_{\max} \cdot 0,955,$$

$$U_w = \frac{U_{\max}}{\sqrt{2}} = U_{\max} \cdot 0,707,$$

es besteht die Beziehung

$$\frac{U_w}{U_g} = \frac{0,707}{0,955} = 0,74.$$

Gleichviel ob die primäre Wicklung des Transformators mit Dreieck- oder Sternschaltung versehen ist, haben beim Vorhandensein einer sechsphasigen Sekundärwicklung die Strom- und Spannungsverhältnisse die gleichen Werte. Bei verlustlosen Gleichrichtern ist nach vorstehendem $I_g = 100$ A, $I_w = I_z = 100 \cdot 0,4086 \cong 41$ A, $U_g = 6$ V, $U_w \cong 4,45$ V.

Die sekundäre Scheinleistung des Transformators ergibt sich in diesem Falle zu

$$N_s = 6 \cdot 0,74 \cdot U_g \cdot 0,4086 I_g = 6 \cdot 0,74 \cdot 6 \cdot 0,4086 \cdot 100 = 1095 \text{ Watt}.$$

Nach Abb. 76 besitzt die primäre Transformatorwicklung Dreieckschaltung. Besteht hier ein Stromverhältnis $\frac{I_w}{I_g} = 0,578$, so hat die Primärseite des Transformators zur Gleichstromseite folgende Beziehung bzw. die primäre Scheinleistung des Transformators wird

$$N_p = 3 \cdot 0,578 \cdot I_g \cdot 0,74 \cdot U_g = 3 \cdot 0,578 \cdot 100 \cdot 0,74 \cdot 6 = 770 \text{ Watt},$$

somit die gesamte Scheinleistung des Transformators

$$N_t = \frac{N_p + N_s}{2} = \frac{770 + 1095}{2} = 933 \text{ Watt}.$$

Ist dagegen die primäre Wicklung des Transformators im Stern geschaltet, so ist dem arithmetischen Mittelwert der Gleichspannung folgende Gleichung zugrunde gelegt

$$U_g = \frac{U_{\max} \cdot n}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right) = \frac{U_{\max} \cdot 3}{3,14} \cdot 0,866 = U_{\max} \cdot 0,825,$$

daraus das Verhältnis

$$\frac{U_w}{U_g} = \frac{U_{\max} \cdot 0,707}{U_{\max} \cdot 0,825} = 0,855,$$

folglich die primäre Scheinleistung

$$N_p = 3 \cdot 0,4086 I_g \cdot 0,855 U_g = 1,05 I_g \cdot U_g = 1,05 \cdot 100 \cdot 6 = 630 \text{ Watt},$$

die gesamte Scheinleistung des Transformators

$$N_t = \frac{N_p + N_s}{2} = \frac{1,05 N_g + 1,815 N_g}{2} = 1,433 N_g = 1,433 \cdot 600 \cong 860 \text{ Watt},$$

wobei $N_g = I_g \cdot U_g$ die Leistung des Gleichstromverbrauchers bedeutet.

Die Gleichrichtereinheit der Abb. 70 ist für eine Dreiphasen-Graetz-Schaltung eingerichtet, die in Abb. 77 erläutert ist. Der in einer Wechselstromzuleitung zum Gleichrichter fließende effektive Leiterstrom I_w und der im Gleichrichterzweig I_z , sowie der arithmetische Mittelwert des Stromes durch den Gleichstromverbraucher I_g haben bei dieser Schaltung die folgenden Beziehungen, wenn $I_g = 100 \text{ A}$, $U_g = 12 \text{ V}$ und $n = 3$ die Phasenzahl bedeutet:

$$I_w = I_{\max} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)} = I_{\max} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{3,14} \cdot 0,866} = I_{\max} \cdot 0,782,$$

$$I_g = \frac{2n \cdot I_{\max}}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) = \frac{2 \cdot 3 \cdot I_{\max}}{3,14} \cdot 0,5 = I_{\max} \cdot 0,955,$$

$$I_z = I_{\max} \sqrt{\frac{1}{2n} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)} = I_{\max} \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 3} + \frac{1}{6,28} \cdot 0,866} = I_{\max} \cdot 0,552.$$

Hierdurch ermitteln wir die Stromverhältnisse

$$\frac{I_w}{I_g} = \frac{0,782}{0,955} = 0,819, \quad \frac{I_z}{I_g} = \frac{0,552}{0,955} = 0,577$$

die gleiche Werte haben, gleichviel ob die sekundäre Wicklung des Transformators eine Dreieck- oder Sternschaltung aufweist. Demnach beträgt

$$I_w = 0,819 I_g = 0,819 \cdot 100 \cong 82 \text{ A}, \quad I_z = 0,577 \cdot I_g = 0,577 \cdot 100 \cong 58 \text{ A}.$$

Den Effektivwert der Leiterspannung U_w und den arithmetischen Mittelwert der Gleichspannung des Gleichstromverbrauchers U_g erhalten wir zu

$$U_w = \frac{U_{\max}}{\sqrt{2}} = U_{\max} \cdot 0,707, \quad U_g = \frac{2n \cdot U_{\max}}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{2n}\right) = \frac{2 \cdot 3 \cdot U_{\max}}{3,14} \cdot 0,5 = U_{\max} \cdot 0,955,$$

daraus das Verhältnis

$$\frac{U_w}{U_g} = \frac{0,707}{0,955} = 0,74.$$

Ohne Berücksichtigung des Spannungsabfalles der Gleichrichterscheiben muß die Leiterspannung der sekundären Wicklung des Transformators haben

$$U_w = 0,74 U_g = 0,74 \cdot 12 = 8,88 \text{ V}.$$

Muß der Gleichrichter die Leistung $N_g = U_g \cdot I_g$ liefern, so ist die sekundäre Wicklung des Transformators, wenn diese Dreieckschaltung aufweist, für eine Scheinleistung $N_{s\Delta} = 3 \cdot U_w \cdot \frac{I_w}{\sqrt{3}}$ zu berechnen, während wenn diese Wicklung in

Stern geschaltet $N_{s\Lambda} = \sqrt{3} \cdot U_w \cdot I_w$ ist. Daraus geht hervor, daß für beide Schaltungsarten die Wattzahl gleich ist, nämlich $N_{s\Delta} = N_{s\Lambda}$, folglich wird

$$\begin{aligned} N_s &= \sqrt{3} U_w \cdot I_w = \sqrt{3} \cdot 0,74 U_g \cdot 0,819 I_g = 1,05 U_g \cdot I_g = \\ &= 1,05 N_g = 1,05 \cdot 12 \cdot 100 = 1260 \text{ Watt}. \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, daß die primäre Wicklung des Transformators Sternschaltung besitzt, ist die Scheinleistung $N_p = \sqrt{3} \cdot I_g \cdot U_p$. Verhält sich die sekun-

däre zur primären Windungszahl des Transformators wie die in ihnen induzierte Spannung $\frac{w_s}{w_p} = \frac{U_w}{U_p}$, so wird $U_p = \frac{U_w \cdot w_p}{w_s}$, und ist $I_p = \frac{I_w \cdot U_w}{U_p}$, folglich

$$N_p = \sqrt{3} \cdot I_w \cdot U_w = \sqrt{3} \cdot 0,819 I_g \cdot 0,74 U_g = 1,05 U_g.$$

Die gesamte scheinbare Leistung des Transformators ergibt sich entsprechend der Schaltung Abb. 77 zu

$$N_t = \frac{N_p + N_s}{2} = \frac{1,05 N_g + 1,05 N_g}{2} = 1,05 \cdot 12 \cdot 100 = 1260 \text{ Watt.}$$

Aus den Berechnungsbeispielen erkennen wir, daß bei Anwendung einer Dreiphasen-Graetz-Schaltung die Scheinleistung nur 5% größer ist als die Gleichstromleistung. Dagegen beträgt bei der Sechsphasen- (Mittelpunkt- oder Gegentakt-) Schaltung die scheinbare Leistung des Transformators 1,43 bzw. 1,55 N_g .

7. Belastungsart und Wirkungsweise.

Die Art der Belastung eines Gleichrichters ist verschieden und demnach auch sein Verhalten. Wir unterscheiden rein Ohmsche Belastung, Akkuladung, induktive Belastung (Relais, Motoren usw.), kapazitive Belastung und Kombinationen aus vorstehenden Belastungsarten.

Beim Gleichrichter werden die richtungswechselnden Impulse des Wechselstromes in eine gemeinsame Richtung umgeklappt oder die eine der beiden Richtungen unterdrückt. Es wird also ein Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom erzeugt. Je mehr Phasen der gleichgerichtete Wechselstrom besitzt, desto kleiner ist das Verhältnis der effektiven Stärke des Wechselstromes zur mittleren Stärke des Gleichstromes. Von dem überlagerten Wechselstrom mitgeführte Energie ist nur dann von Nutzen, wenn die Stromwirkungen von der Richtung unabhängig sind, z. B. Wärmewirkung oder Beleuchtung, d. h. bei Glühlampen und Heizkörpern wird die Gleichstromenergie und auch die überlagerte Wechselstromenergie nutzbar gemacht.

Von Akkumulatorenbatterien und galvanischen Bädern werden beide Energien aufgenommen, diese machen jedoch nur die Gleichstromenergie nutzbar, während die Wechselstromenergie in Wärme umgesetzt wird. Nebenschlußmotoren nehmen nur die Gleichstromenergie auf. Die durch den Anker gehenden Pulsationen bewirken zusätzliche Hysteresis- und Wirbelstromverluste. Hauptstrommotoren machen beide Energien nutzbar, jedoch entstehen auch hier durch Hysteresis und Wirbelströme zusätzliche Verluste.

Der arithmetische Mittelwert des Gleichstromes kommt bei elektrolytischen Wirkungen, wie z. B. Akkumulatorenladung, Galvanisierung, Wasserzersetzung, in Betracht. Strom und Spannung der Gleichstromseite werden hier richtig gemessen durch Drehspulinstrumente, während bei Motoren, Beleuchtung und Heizung der Effektivwert des pulsierenden Gleichstromes nur durch Hitzdrahtinstrumente oder Instrumente mit beweglichem Eisenkern richtig gemessen werden kann.

8. Spannungs- bzw. Wattverluste und Wirkungsgrad eines Gleichrichters.

Eine Gleichrichterscheibe weist nicht nur Verluste in der Durchlaß-, sondern auch in der Sperrichtung auf. Der Gesamtwiderstand bei einer Selenscheibe wird gebildet durch den Widerstand des Eisens, den Übergang zur Halbleiterschicht und letztere selbst, sowie der Sperrschicht und Gegenelektrode. Außer der Sperrschicht folgen alle dem Ohmschen Gesetz, bilden also bei den verschiedenen Stromstärken eine geradlinige Spannungsabfallkurve. Abb. 80 zeigt für eine Scheibe von 112 mm

Durchmesser, die ausschließlich für Gleichrichter niedriger Spannungen und hoher Stromstärken Verwendung findet, die Abhängigkeit des Gleichstromes vom Widerstand, und zwar für Einphasen- und Drehstrom.

Beträgt z. B. bei 10 A Belastung einer Scheibe der Widerstand für Drehstromanschluß $R_s = 0,116 \Omega$ und schaltet man zwei gleiche Scheiben parallel, so entfällt je Scheibe 5 A bzw. $R_s = 0,151 \Omega$, der gesamte Widerstand beider Scheiben ist $\frac{0,151}{2} = 0,0755 \Omega$. Werden 2 gleiche Scheiben hintereinander geschaltet und an der gleichen Spannung $10 \cdot 0,116 = 1,16$ V angeschlossen, so erhält jede Scheibe 0,58 V, der Durchlaßstrom ist dann 3 A.

Bei der Einphasen-Graetz-Schaltung und Widerstandsbelastung werden die Durchgangsverluste einer Scheibe in Wärme verwandelt. Bedeutet I_z effektiver Strom je Gleichrichterzweig, I_s effektiver Durchlaßstrom je Gleichrichterscheibe, p die Anzahl der parallelgeschalteten Gleichrichterscheiben je Gleichrichterzweig, s die Anzahl der in Reihe geschalteten Gleichrichterscheiben je Gleichrichterzweig, Z_g die gesamte Anzahl der Gleichrichterscheiben und R_s den Durchlaßwiderstand einer Scheibe von 112 mm Durchmesser, so haben die Wattverluste in der Durchlaßrichtung folgende Beziehungen:

für die einphasige Graetz-Schaltung

$$V_D = Z_g \left(\frac{0,79 I_g}{p} \right)^2 \cdot R_s,$$

für die dreiphasige Graetz-Schaltung

$$V_D = Z_g \left(\frac{0,58 I_g}{p} \right)^2 \cdot R_s,$$

für die dreiphasige Mittelpunkt- oder Gegentaktschaltung (sekundär sechsphasig)

$$V_D = Z_g \left(\frac{0,41 I_g}{p} \right)^2 \cdot R_s.$$

Die Rückverluste V_R können nur berechnet werden, wenn die Kurvenform der Spannung an der Wechselstromseite des Gleichrichtergerätes bekannt ist. Bei guten Gleichrichtern betragen diese nicht mehr als 5% der Gleichstromleistung.

Ferner entsteht noch ein Verlust durch eine konstante Gegenspannung, die bei einer Gleichrichterscheibe mit 112 mm Durchmesser $U_g = 0,5$ V beträgt.

Die Welligkeit des Gleichstromes ist abhängig von der Schaltung und Phasenzahl. Je größer die Welligkeit ist, desto mehr Verluste werden durch die entstandenen Oberwellen hervorgerufen. Der theoretisch größte Wirkungsgrad des Gleichrichters würde nur dann vorhanden sein, wenn der Strom des Verbrauchers den Verlauf einer geraden Linie annimmt. Bei der dreiphasigen Graetz-, Mittelpunkt- bzw. Gegentaktschaltung sind die Verluste sehr klein und praktisch zu vernachlässigen, während bei der Einphasen-Graetz-Schaltung infolge der verhältnismäßig hohen Welligkeit der Wirkungsgrad des Gleichrichters um etwa 19% beeinträchtigt wird.

Um nun den Wirkungsgrad eines kompletten Gleichrichter-Umformers annähernd bestimmen zu können, müssen wir noch den Wirkungsgrad des Transformators kennen lernen. In nachstehender Tabelle sind die Wirkungsgrade für eine Dreh-

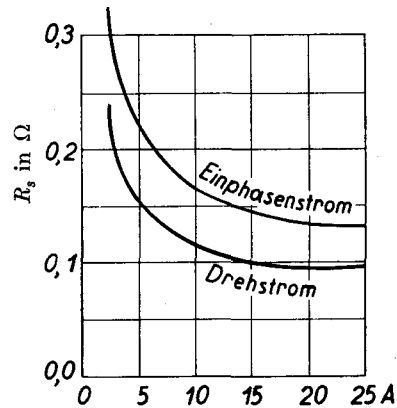


Abb. 80.

strom-Transformatorleistung bis 25 kVA bei einer Phasenverschiebung $\cos \varphi = 1$ angegeben.

Leistung in kVA	0,2	0,6	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10	12,5	15	20	25
Wirkungsgrad in % ca.	88	90	91	92	92,5	93	93,5	94	94,5	95	95,5	96	96,3	96,5

Beispiel: Bei der dreiphasigen Mittelpunktschaltung (Abb. 76) für eine Gleichstromleistung 6 V und 100 A, sind pro Gleichrichterzweig $p = 4$ parallelgeschaltete Ventile vorhanden, so daß, wenn $s = 1$, die gesamte Plattenzahl des Gleichrichters $Z_g = 6 \cdot 4 \cdot 1 = 24$ beträgt. Für diese Schaltung ist in der Formel für die Durchgangsverluste der Klammerausdruck $\left(\frac{0,41 \cdot I_g}{4}\right)^2$

$= I_s^2$ bzw. $I_s = \sqrt{\frac{0,41 \cdot I_g}{4}} \cong 10$ A der effektive Durchgangsstrom je Scheibe. Der Abb. 80 entnehmen wir für diese Stromstärke einen Widerstand von $R_s = 0,116 \Omega$; schlagen wir zu diesem Widerstand noch 20% für die übrigen Ohmschen Verluste hinzu, so ergeben sich bei rein Ohmscher Belastung die gesamten Verluste des Gleichrichtergerätes zu

$$V_D = 24 \cdot 10^2 \cdot 0,139 = 334 \text{ Watt}$$

$$V_R = \frac{600 \cdot 5}{100} = 30 \text{ ,,}$$

$$V_g = 100 \cdot 0,5 = 50 \text{ ,,}$$

$$\underline{V_{\text{ges}} = 414 \text{ Watt}}$$

Das Gleichrichtergerät arbeitet demnach mit einem Wirkungsgrad von

$$\eta_g = \frac{600 \cdot 100}{1014} = 59\%.$$

Für die sekundäre Leistung des Transformators $N_s = 1014$ Watt entnehmen wir der Tabelle einen Wirkungsgrad von $\eta_{tr} = 91\%$, somit der Wirkungsgrad des Gleichrichterumformers

$$\eta_t = 0,91 \cdot 0,59 \cdot 100 \cong 54\%.$$

Nach Abb. 76 ist die sekundäre Transformatorwicklung sechsphasig geschaltet, daraus folgt die sekundäre Transformatorspannung

$$U_w = 0,74 \cdot 6 + 2 \cdot 10 \cdot 0,139 = 7,22 \text{ erhöht auf } 8,2 \text{ V,}$$

und der Strom

$$I_w = \frac{1014}{6 \cdot 8,2} \cong 20,5 \text{ A,}$$

wenn die sekundäre Wicklung $N_s = 1014$ Watt verbraucht, während die primäre Wicklung $N_p = \frac{1014}{0,91} = 1114$ Watt aufnimmt. Besitzt die primäre Wicklung Dreieckschaltung und beträgt die Spannung zwischen 2 Leitungen 380 V, so ist die Phasenstromstärke $I_p = \frac{1114}{3 \cdot 380} = 0,977$ A. In der Zuleitung fließt ein Strom von $I_p \cdot \sqrt{3} = 1,69$ A. Dieser gleich große Strom ist auch vorhanden, wenn die primäre Wicklung des Transformators in Sternschaltung ausgeführt wird, d. h. bei gleicher Leiterspannung ist der Phasen- und Zuleitungsstrom $I_p = \frac{1114}{\sqrt{3} \cdot 380} = 1,69$ A.

Dreiphasige Graetz-Schaltung (Abb. 77), Gleichstromleistung 12 V, 100 A. Verlustzusammenstellung:

$$\begin{aligned} V_D &= 36 \cdot 10^2 \cdot 0,139 = 500 \text{ Watt} \\ V_R &= \frac{1200 \cdot 5}{100} = 60 \text{ „} \\ V_g &= 100 \cdot 0,5 = 50 \text{ „} \end{aligned}$$

Gesamtverluste des Gleichrichtergerätes = 610 Watt

$$\eta_g = \frac{1200 \cdot 100}{1810} = 66,5\%$$

Wirkungsgrad des Transformators $\eta_{Tr} = 91,5\%$;

„ „ Gleichrichter-Umformers $\eta_t = 0,915 \cdot 0,665 \cdot 100 = 61\%$.

$U_w = 12 \text{ V}$, erhöht auf $12,7 \text{ V}$, daraus $I_w = \frac{1810 \cdot \sqrt{3}}{3 \cdot 12,7} \cong 82 \text{ A}$, wenn die sekundäre Transformatorwicklung in Dreieckschaltung ausgeführt ist. Primär werden aufgenommen $N_p = \frac{1810}{0,915} = 1980 \text{ Watt}$; beträgt die Spannung zwischen 2 Leitungen 380 V , so nimmt der Transformator einen Strom auf von $I_p = \frac{1980}{380 \cdot \sqrt{3}} = 3 \text{ A}$.

Interessant ist noch festzustellen, wie groß der Wirkungsgrad bei halber Belastung ist unter der Voraussetzung, daß der Widerstand durch den Rückstrom prozentual steigt, ebenso der Widerstand für den Durchlaßstrom bei etwa 5 A Belastung einer Gleichrichterscheibe sich auf $R_s = 0,165 \Omega$ erhöht, wobei 10% Zuschlag für weitere Ohmsche Verluste inbegriffen sind.

Es wird

$$\begin{aligned} V_D &= 36 \cdot 5^2 \cdot 0,165 = 148 \text{ Watt} \\ V_R &= \frac{600 \cdot 5}{100} = 30 \text{ „} \\ V_g &= 50 \cdot 0,5 = 25 \text{ „} \end{aligned}$$

Gesamte Verluste = 203 Watt.

Der Nutzeffekt bei halber Belastung wird demnach, wenn $\eta_{Tr} = 0,9$ angenommen,

$$\eta_t = 0,9 \cdot \frac{600 \cdot 100}{803} \cong 67\%.$$

Hieraus geht hervor, daß bei diesen ruhenden Umformern der Wirkungsgrad bis zu etwa halber Belastung noch ansteigt im Gegensatz zu rotierenden Umformern; woselbst der Nutzeffekt zwischen Leerlauf und Vollast stetig ansteigt (siehe Wirkungsgradkurve Abb. 64) und bei Vollast seinen höchsten Wert erreicht.

9. Welligkeit des gleichgerichteten Gleichstromes.

Wird an einen Gleichrichter eine Wechselspannung angelegt, so ist die Gleichspannung Schwankungen unterworfen, die der Wechselspannung entsprechen. Der Gleichstrom ist ein Wellenstrom, und man spricht von einer Gleichspannung mit überlagerter Wechselspannung. Die Wechselspannungskomponente ist abhängig von der Schaltungsart und Phasenzahl des Gleichrichters. Bei einer Mehrphasenschaltung sinkt die Spannung nicht wie bei einer einphasigen auf Null, sondern die eine Phase löst die nächste in der Belastung ab, bevor der Nullwert erreicht ist. Abb. 81 zeigt den Verlauf einer dreiphasigen Wechselspannung.

Nehmen wir an, es handelt sich um eine dreiphasige Einwegschaltung, so ist $E_{w \max}$ der Augenblickswert der sekundären Wechselspannung, E_w die effektive

sekundäre Wechselspannung und E_g der arithmetische Mittelwert der Gleichspannung. Der quadratische Mittelwert der Gleichspannung ist $E_{g\text{eff}} = 1,017 E_g$. Die natürliche Welligkeit $w = \sqrt{1,017^2 - 1} \cdot 100 = 18,5\%$. Die Größe $E_{g\text{eff}}$ ist nicht mit gekennzeichnet, weil in diesem Fall diese nur um 0,06 V höher liegt als der Wert von E_g .

Das Verhältnis zwischen dem wahren Mittelwert und der Quadratwurzel aus dem mittleren Quadrat, den sog. Effektivwert der Ordinaten der Kurve eines periodischen Stromes oder einer Spannung bezeichnen wir mit Formfaktor ζ . Dieses Verhältnis beträgt bei einer Einphasen-Graetz-Schaltung

$$\zeta = \frac{I_{g\text{eff}}}{I_g} = 1,11.$$

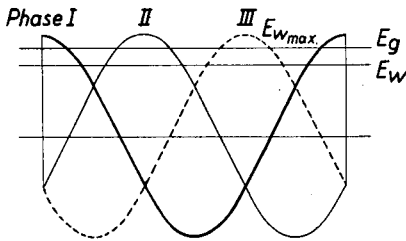


Abb. 81.

Schaltet man in einem Gleichstromkreis ein Hitzdraht- und ein Drehspulamperemeter hintereinander, so zeigt das Hitzdrahtinstrument den Wert $I_{g\text{eff}}$ und das Drehspulinstrument den Wert I_g an. In diesem Fall ist der Unterschied zwischen beiden Werten noch gut ablesbar, während bei einer Dreiphasen-Graetz-Schaltung oder Mittelpunktschaltung der Formfaktor nur $\zeta = 1,0009$ beträgt. Genaue Messungen können nur mittels eines Oszillographen gemacht werden, namentlich wenn die Welligkeit unter 1% beträgt.

Bei rein Ohmscher Belastung bezeichnet man die der Gleichspannung überlagerte Wechselspannung als natürliche Welligkeit, letztere erhält den Wert

$$w = \sqrt{\zeta^2 - 1} \cdot 100\%.$$

Demnach ist die Welligkeit bei einer Einphasen-Graetz-Schaltung

$$w = \sqrt{1,11^2 - 1} \cdot 100 = 48\%,$$

bei einer Dreiphasen-Graetz-Schaltung oder Mittelpunktschaltung

$$w = \sqrt{1,0009^2 - 1} \cdot 100 = 4,2\%.$$

Bei einem weiteren Verfahren nach FLEMING bestimmt sich der Formfaktor einer EMK-Kurve aus

$$\zeta = \frac{\sqrt{e_{\text{mittel}}^2}}{e_{\text{mittel}}} = \frac{\sqrt{\frac{2}{T} \int_0^{T/2} e^2 dt}}{\frac{2}{T} \int_0^{T/2} e dt},$$

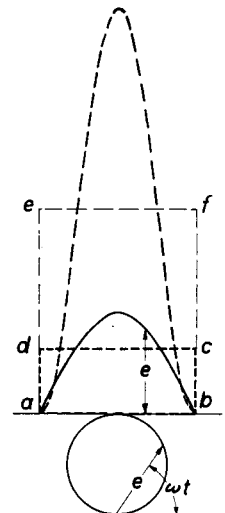


Abb. 82.

hierbei ist e die Ordinate der Kurve und $\pi = \frac{T}{2}$ die halbe Wellenlänge. Ist die Polarkurve ein Kreis, so entspricht die periodische Kurve einer Sinuswelle (Abb. 82). Je spitzer die Form der periodischen Kurve verläuft, desto mehr weicht die Form der Polarkurve von der eines Kreises ab. Teilen wir die horizontale Linie $\overline{ab}$ in die Fläche der Sinuskurve, so erhalten wir die Höhe $\overline{ad}$. Das Rechteck $abcd$ von gleichem Inhalt ergibt den Mittelwert. Werden die Ordinaten der Sinuskurve im Quadrat erhoben aufgetragen, so entspricht der Flächeninhalt der weiteren Sinus-

kurve dem Flächeninhalt des Rechteckes aefb. Die Höhen ergeben $\overline{ad} = e_{\text{mittel}} = 2,56 \text{ cm}$ und $\overline{ae} = e_{\text{mittel}}^2 = 8,1 \text{ cm}$; somit erhalten wir den Formfaktor für die hier aufgezeichnete Kurve

$$\zeta = \frac{\sqrt{e_{\text{mittel}}^2}}{e_{\text{mittel}}} = \frac{\sqrt{8,1}}{2,56} = 1,11.$$

Speist der Gleichrichter eine Batterie, oder ist der Gleichstromverbraucher mit Induktivität behaftet, z. B. Motoren, Elektromagnete, so kann in den meisten Fällen ein ungeglätteter Gleichstrom verwendet werden. Ebenso können ohne Bedenken galvanische Bäder von Gleichrichtern mit dreiphasiger Graetz- oder sechsphasiger Mittelpunktsschaltung betrieben werden, weil hier die Welligkeit an und für sich unbedeutend ist. Andererseits ist aber Glättung des Gleichstromes erforderlich, wenn z. B. von diesem eine Fernsprech-Zentrale gespeist wird. In diesem Fall ist der Einbau einer Siebkette, die aus einer Drosselspule und Kondensator besteht, nötig, um die Wechselkomponente des Gleichstromes zu unterdrücken.

Bei rein Ohmscher Belastung genügt in den meisten Fällen eine Glättungsdrossel, die infolge ihrer Induktivität die Glättung vornimmt. Der Effektivwert des gleichgerichteten Stromes und des sekundären Wechselstromes ist abhängig von dem Verhältnis $L\omega R$, wobei L die Induktivität, $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ die Winkelgeschwindigkeit und R den gesamten Widerstand des Gleichrichters bedeutet. Bei einem völlig geglätteten Gleichstrom ist sein Effektivwert und arithmetischer Mittelwert gleich groß.

3. Meß- und Regelgeräte.

I. Meßinstrumente.

Um sich vom Vorhandensein eines elektrischen Stromes überhaupt, wie von seiner Beschaffenheit zu überzeugen, bedient man sich besonderer Meßgeräte, der Amperemeter und Voltmeter¹⁾.

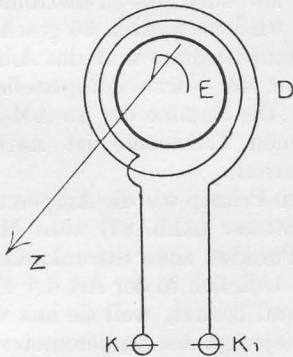


Abb. 83.

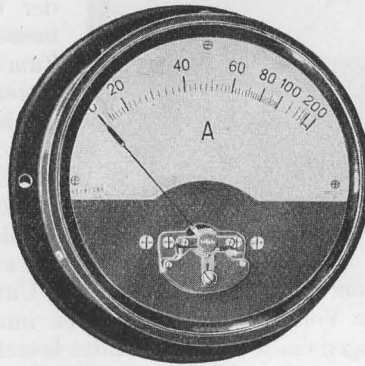


Abb. 84.

Nach ihrem Konstruktionsprinzip sind diese Instrumente in zwei Gruppen einteilen: die Weicheisen- und die Drehspulinstrumente. Ihre Funktion beruht auf der elektromagnetischen Wirkung des Stromes.

In dem in Abb. 83 und 84 schematisch und bildlich dargestellten Weicheisen-Amperemeter durchfließt der Strom eine Drahtspirale D, die auf eine Metallhülse

¹⁾ Die hier beschriebenen Regel- und Meßgeräte werden von den Langbein-Pfhanhauser Werken A.-G., Leipzig, hergestellt.

(Messing, Zink, Magnesiumlegierung) aufgewickelt ist, und zieht einen innerhalb der Spule, des Solenoids, aufgehängten Weicheisenkörper E an. Dessen Bewegung wird auf einen Zeiger Z übertragen und kann dadurch an der Skala abgelesen werden. Man verwendet sehr gutes Eisen, um die magnetische Remanenz gering zu halten. Diese macht sich beim Übergang von einem starken auf einen schwachen Strom und umgekehrt durch Anzeigen zu hoher bzw. zu geringer Stromstärke bemerkbar.

Derartige Instrumente lassen sich, mit einer Doppelskala ausgerüstet, für Gleich- und Wechselstrom verwenden.

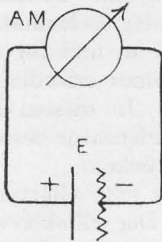


Abb. 85.

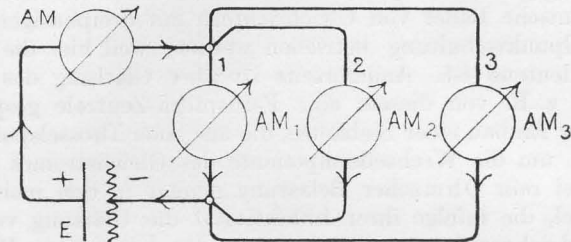


Abb. 86.

Die gleiche Wirkung läßt sich nach einer anderen Bauart auf die Weise erzielen, daß das mit einem Zeiger verbundene bewegliche Eisenstück von einem an der Wandung der Spule befestigten Eisenstück bei Stromfluß abgestoßen wird. Durch eine vorgesehene Dämpfung wird eine gleichmäßige Bewegung des Zeigers erzielt.

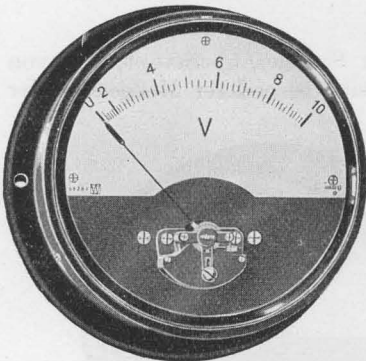


Abb. 87.

Ein Amperemeter der Weicheisenbauart muß zum Anzeigen des wahren Stromes vom ganzen Strom durchflossen werden, es wird deshalb, wie Abb. 85 zeigt, in den Stromkreis eingeschaltet. Soll in einem verzweigten Leitungsnetz sowohl der Gesamtstrom als auch die Teilströme gemessen werden, so wird nach Abb. 86 geschaltet. Zum Messen des Hauptstromes muß das Amperemeter AM stets vor der Verzweigungsstelle eingeschaltet werden. Die Summe der an AM_1 , AM_2 und AM_3 abgelesenen Teilströme ist natürlich gleich dem Hauptstrom.

Auf dem gleichen Prinzip wie die Amperemeter beruhen die Voltmeter (Abb. 87) zum Messen der zwischen zwei Punkten eines Stromkreises be-

stehenden Spannungsdifferenz. Der Unterschied liegt lediglich in der Art der Spule, die beim Voltmeter einen größeren inneren Widerstand besitzt, weil sie aus vielen Windungen eines dünnen Drahtes besteht, während diejenige des Amperemeters aus mehreren starken Windungen, bei ganz großen Stromstärken nur aus einer einzigen aus einem Kupferbarren hergestellten Windung besteht.

Bei den Drehspul-Meßgeräten bewegt sich die drehbar aufgehängte Spule um einen Weicheisenzylinder, der zentrisch zwischen zwei zylindrisch ausgebohrten Weicheisenpolen angeordnet ist, die an den Enden eines Hufeisenmagneten angeschraubt sind. Die Richtkraft wird durch die Torsion des Aufhängefadens oder durch eine Spiralfeder erzeugt.

Ist die Drahtspule auf einem kleinen Metallrahmen aufgewickelt, so wird durch die bei Stromdurchgang einsetzende Drehung in dem Rahmen ein Strom erzeugt,

der ein entgegengesetztes Drehmoment hervorruft und damit dämpfend wirkt. Infolgedessen stellt sich der Zeiger fast ohne Schwingungen auf den Ausschlag oder die Nullage ein.

Gegenüber den Weicheisengeräten haben die Drehspulinstrumente (auch Präzisionsinstrumente genannt) einen außerordentlich geringen Stromverbrauch, was z. B. bei Goldbädern, die oft nur Bruchteile eines Amperes aufnehmen, wichtig ist. Während ein Weicheisenvoltmeter bei 5–6 V oft schon 0,3 A verbraucht, hat man bei einem Drehspulvoltmeter mit nur etwa 0,01 A zu rechnen.

Die Drehspulamperemeter werden nicht direkt in den Hauptstromkreis eingeschaltet, sondern indirekt mit Hilfe eines für jedes Instrument geeichten Nebenwiderstandes (Shunt), es fließt also nur ein ganz bestimmter Teilstrom durch das Instrument selbst. Man braucht dieses deshalb nur mit schwachen Leitungsschnüren anzuschließen (Abb. 88), was für die Leitungsverlegung bei höheren Stromstärken besonders vorteilhaft ist. In die Hauptleitung hat man lediglich den Shunt zu legen¹⁾. Der Spannungsabfall dieser Strommesser mit Nebenschlüssen beträgt höchstens 75 mV. Besitzt das Gerät einen Widerstand von 5 Ω , so ist der Eigenverbrauch 0,015 A.

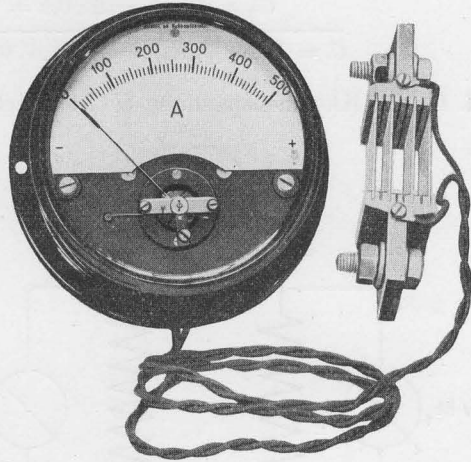


Abb. 88.

Abb. 89 zeigt ein Drehspulvoltmeter, welches sich von dem in Abb. 87 gezeigten Weicheiseninstrument durch die Gleichmäßigkeit der Skalenteilung unterscheidet.

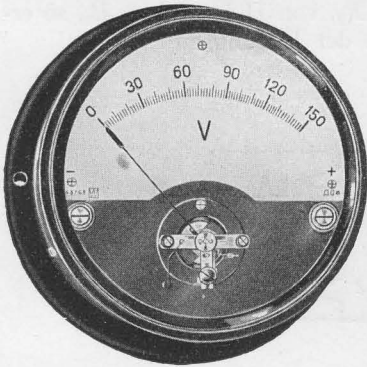


Abb. 89.

Wie erwähnt, hat das Voltmeter die Aufgabe, die Spannungsdifferenz zwischen zwei Punkten anzugeben. Es muß deshalb mit diesen beiden Punkten verbunden sein, wodurch sich zwangsläufig für den Voltmeteranschluß das Prinzip der Parallelschaltung (Schaltung im Nebenschluß) ergibt. Die Verbindung kann mit dünnem Kupferdraht hergestellt werden, da der Widerstand des Voltmeters gegenüber dem der Verbindung groß ist.

Das Prinzip der Spannungsmessung soll an einem Beispiel erläutert werden: In Abb. 90 seien a und b die Pole einer konstant gehaltenen Stromquelle von 4 Volt Klemmenspannung. Beträgt der äußere Widerstand zwischen a und b 2 Ω , so fließt nach dem Ohmschen Gesetz ein Strom

$$I = \frac{U}{R} = \frac{4}{2} = 2 \text{ A durch den Stromkreis.}$$

Setzt sich der äußere Widerstand aus zwei Teilwiderständen R_1 und R_2 zusammen, so können die Spannungsdifferenzen zwischen a und c bzw. zwischen c und b durch die eingezeichneten Voltmesser VM_1 und VM_2 gemessen werden. Die Summe der durch die beiden Voltmesser gemessenen Spannung muß gleich der

¹⁾ Siehe auch Abb. 100, S. 155.

zwischen a und b herrschenden Spannungsdifferenz sein. Beträgt z. B. der Teilwiderstand $R_1 = 1,5 \Omega$, $R_2 = 0,5 \Omega$, so berechnen sich die an den Enden dieser beiden Widerstände herrschenden Spannungsdifferenzen, wenn die Stromstärke im Stromkreis 2 A ist, nach dem Ohmschen Gesetz folgendermaßen:

$$U_1 = I \cdot R_1 = 2 \cdot 1,5 = 3 \text{ V (Angabe von VM}_1\text{)}$$

$$U_2 = I \cdot R_2 = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ V (Angabe von VM}_2\text{)}$$

$$U = I (R_1 + R_2) = 2 (1,5 + 0,5) = 4 \text{ V (Angabe von VM)},$$

d. h. die Klemmenspannung U ist gleich der Summe der Spannungsdifferenzen auf den Teilstrecken des äußeren Widerstandes.

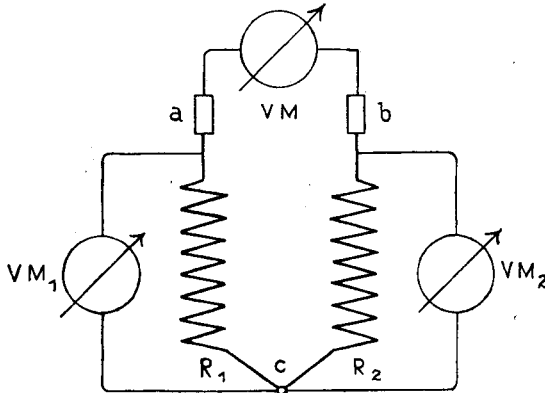


Abb. 90.

Leiten wir einen Strom von bestimmter Stärke durch eine Leitung von bekanntem Widerstand, so wird die Größe der den elektrischen Strom treibenden Spannung von Punkt zu Punkt geringer werden, die Spannung an den verschiedenen Punkten der Leitung wird, je weiter diese von der Stromquelle entfernt liegen, abnehmen (abfallen), der Spannungsabfall gegenüber dem Anfangspunkt der Leitung wird immer größer werden.

In Abb. 91 sind a und b wiederum die Klemmen einer Stromquelle. Ist I die Stromstärke, die zum Betrieb des elektrischen Apparates EA gebraucht wird, so ist in diesem der Spannungsabfall am größten. Sind die Widerstände der Verbindungsleitung von S bis I = R_1 , von I bis II = R_2 , von II bis EA = R_3 , so errechnet sich der Spannungsabfall für jede Strecke der Leitung zu

$$U = I \cdot 2R.$$

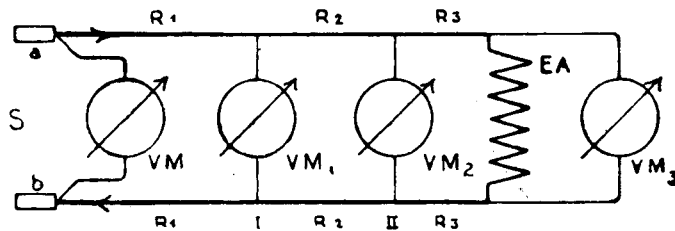


Abb. 91.

Der doppelte Widerstand ist für Hin- und Rückleitung einzusetzen. Im Beispiel nehmen wir an, daß die Einzelwiderstände der jeweiligen Hin- und Rückleitung einander gleich sind. Dann ist der Spannungsabfall von

$$S \text{ bis I} = U_1 = I \cdot 2R_1$$

$$S \text{ bis II} = U_2 = I \cdot 2(R_1 + R_2)$$

$$S \text{ bis EA} = U_3 = I \cdot 2(R_1 + R_2 + R_3).$$

Ist im Beispiel $I = 100 \text{ A}$, $R_1 = 0,005 \Omega$, $R_2 = 0,003 \Omega$, $R_3 = 0,002 \Omega$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} U_1 &= 100 \cdot 2 \cdot 0,005 = 1 \text{ V} \\ U_2 &= 100 \cdot 2 (0,005 + 0,003) = 1,6 \text{ V} \\ U_3 &= 100 \cdot 2 (0,005 + 0,003 + 0,002) = 2 \text{ V.} \end{aligned}$$

Ist die Klemmenspannung der Stromquelle $U = 4 \text{ V}$, so zeigen die Voltmeter folgendes an:

$$\begin{aligned} \text{VM}_1 &= U - U_1 = 3 \text{ V} \\ \text{VM}_2 &= U - U_2 = 2,4 \text{ V} \\ \text{VM}_3 &= U - U_3 = 2 \text{ V.} \end{aligned}$$

An den Klemmen des Apparates EA herrscht somit eine Spannung von 2 V. Die Summe der Differenzen der einzelnen Voltmeterausschläge ist gleich dem gesamten Spannungsabfall zwischen S und EA.

$$\begin{aligned} U_g &= (\text{VM} - \text{VM}_1) + (\text{VM}_1 - \text{VM}_2) + (\text{VM}_2 - \text{VM}_3) = (4 - 3) + (3 - 2,4) \\ &\quad + (2,4 - 2) = 2 \text{ V.} \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Überlegung ist es möglich, eine Leitung auf Spannungsabfall zu prüfen.

II. Regelgeräte.

Nur in Ausnahmefällen wird der Strom, wie ihn die Stromquelle liefert, unverändert zu verwenden sein, so z. B. beim Betrieb von Entfettungs- und Entnickungsbädern. Bei allen denjenigen galvanischen Verfahren, die eine bestimmte Stromdichte vorschreiben, ist es nötig, die Spannung und Stromstärke genau einzustellen und auf einer bestimmten Höhe längere Zeit konstant zu halten. Hierzu dienen die Drahtwiderstände, auch Rheostaten oder Stromregler genannt.

Die Wirkung dieser Widerstände beruht darauf, daß ein Stück Draht dem durchgehenden Strom einen bestimmten Widerstand entgegensetzt, also einen gewissen Spannungsabfall hervorruft. Zwei solcher Drahtstücke hintereinander geschaltet, werden den doppelten Spannungsabfall herbeiführen. Je nach Wahl des Querschnittes wird dabei gleichzeitig die Stromstärke beeinflusst.

Ein Regler nach Abb. 92 und 93 besteht aus einem Eisenrahmen, der als Träger der Spiralen Schieferplatten enthält. Die Spiralen sind unten mit Kontaktknöpfen verbunden, über die der Kontakthebel schleift; dabei schaltet er von rechts nach links gehend die hintereinander geschalteten Spiralen allmählich aus, und zwar zunächst die schwachen (Abb. 93), also die mit dem größten Widerstand, so daß die durchgelassene Stromstärke allmählich größer wird. Die Spannungsvernichtung ist dabei in allen Fällen die gleiche. Soll dagegen die Stromstärke auf allen Kontakten gleich bleiben, so ist die Spannungsvernichtung nach dem ersten Kontakt am größten und fällt entsprechend der Widerstandsverminderung. Für große Stromstärken ist diese Bauart unpraktisch, weil zu große Drahtquerschnitte erforderlich würden, die den Regler zu umfangreich machen. Man bevorzugt deshalb in diesen Fällen die Parallelschaltung der Spiralen (Abb. 94 und 95).

Hier werden beim Einschalten von rechts nach links von dem Kontaktbügel immer mehr der gleichstarken parallelgeschalteten Widerstandsdrähte erfaßt. Der Querschnitt wird also vergrößert, mithin die Stromstärke bei konstanter Spannungsvernichtung ansteigen. Um die zeitweise Ausnutzung des vollen Stromes ohne Spannungsvernichtung zu gestatten, rüstet man derartige Regler, wie Abb. 95 zeigt, mit Kurzschlußkontakt aus.

Das Einschalten der Regler in den Stromkreis kann in Serien- oder Parallelschaltung geschehen. Im ersten Fall (Abb. 96) hat der Regler die Aufgabe, die Spannung zu vermindern oder an der Verbrauchsstelle, der er vorgeschaltet ist, eine bestimmte Höhe der Spannung konstant zu halten. Es geht die gleiche Strom-

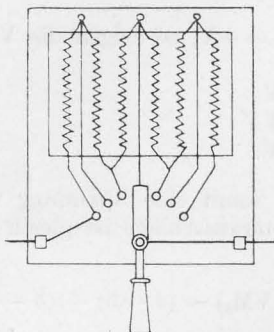


Abb. 92.

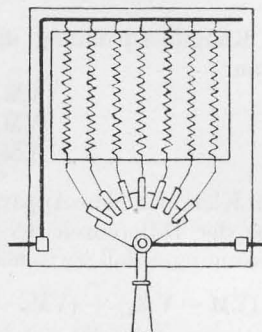


Abb. 94.

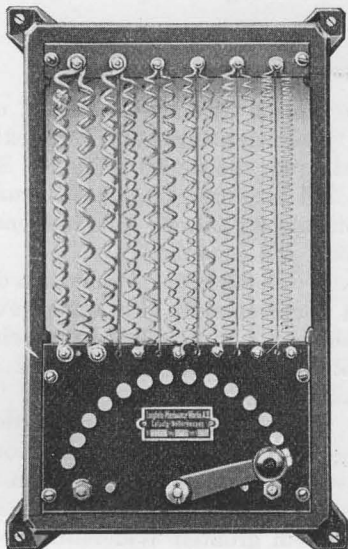


Abb. 93.

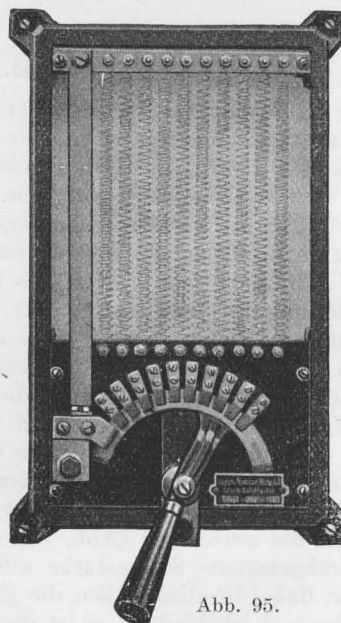


Abb. 95.

stärke durch den Regler wie durch die Verbrauchsstelle. Im zweiten Fall (Abb. 97) wird die Gesamtstromstärke I sich nach den Widerständen des Reglers und der Verbrauchsstelle auf beide Zweige verteilen.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Konstruktion und Anwendung der Regler bringen es mit sich, daß für jeden bestimmten Zweck ein bestimmter Regler gebraucht wird, der jeweils gesondert berechnet werden muß, was äußerst gründlich und sorgfältig zu geschehen hat.

Beispiel: An eine 6-V-Leitung soll ein Bad angeschlossen werden, welches 3 V Badspannung und maximal 45 A Stromstärke erfordert. Der Badstromregler erhalte 15 Stufen, der geringste

Stromdurchlaß sei 3 A, so daß der Stromdurchlaß von Stufe zu Stufe um 3 A steigt. Der gesamte Widerstand des Reglers ist dann

$$R = \frac{U_K - U_B}{I} = \frac{6 - 3}{3} = 1 \Omega,$$

worin U_K die Klemmenspannung, U_B die Badspannung bezeichnet. Die letzte Stufe besitzt den Widerstand

$$R_{15} = \frac{6 - 3}{45} = 0,0667 \Omega,$$

wenn, wie in Abb. 96, Bad und Regler hintereinander geschaltet sind.

Der in Abb. 97 dargestellte Fall der Parallelschaltung wird in der Praxis kaum angewendet, dagegen wird von der Parallelschaltung zweier Regler häufig Gebrauch gemacht, weil sich auf diese Weise eine Feinregulierung des Stromdurchlasses erzielen läßt. Schalten wir zu dem oben berechneten Regler einen Gleitdrahtwiderstand von 30 Ω

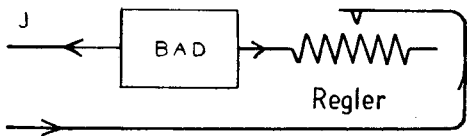


Abb. 96.

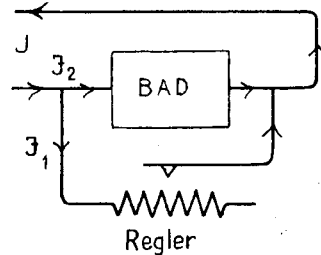


Abb. 97.

und 3 A parallel, so ist bei vollem Widerstand des Hauptreglers von 1 Ω der Gesamtwiderstand

$$R = \frac{1 \cdot 30}{1 + 30} = 0,96774 \Omega.$$

Der Stromdurchlaß wird dann

$$I = \frac{U}{R} = \frac{3}{0,96774} = 3,1 \text{ A}.$$

Es wird also hierdurch, wenn der Gleitdrahtwiderstand entsprechend gebaut ist, ermöglicht, von 3 bis 6 A um 0,1 A zu regulieren.

Stellen wir nun den Hauptregler auf die vorletzte Stufe ein, so daß dieser noch $\frac{3}{42} = 0,0714285 \Omega$ Widerstand besitzt, und schalten wir dazu durch den Zusatzregler 30 Ω parallel, so erhalten wir einen Stromdurchlaß von

$$I = \frac{3 (0,0714285 - 30)}{0,0714285 \cdot 30} = 42,1 \text{ A}.$$

Verringern wir dagegen den Widerstand des Zusatzreglers von 30 auf 1,034 Ω , so ergibt sich ein Durchlaßstrom von

$$I = \frac{3 (0,0714285 + 1,034)}{0,0714285 \cdot 1,034} = 44,9 \text{ A}.$$

Aus diesem Beispiel geht klar hervor, daß mit Hilfe des parallel geschalteten Zusatzreglers eine Feinregulierung auf allen Stufen möglich ist.

Außer den beschriebenen Badstromreglern mit Stufenschaltung werden auch vielfach die als Zusatzregler bereits erwähnten Gleitdrahtwiderstände für besondere feine Regulierung verwendet, besonders für kleine Edelmetallbäder u. dgl., weil in diesen die Oberfläche und damit die Stromstärke so gering ist, daß

sie mit einem normalen Badstromregler, auch wenn dieser feinstufig ist, nicht reguliert werden kann.

Die Bauart ist aus Abb. 98 ersichtlich. Auf ein keramisches Rohr ist ein Draht aus besonderer Legierung gewickelt, dessen Enden mit Schellen festgeklemmt sind, die ihrerseits mit zwei Anschlußklemmen in Verbindung stehen. Die Regelung erfolgt durch den in zwei parallelen Stangen geführten Schleifkontakt, der durch die eine Stange mit einer Anschlußklemme verbunden ist. Oft sind nur zwei Anschlußklemmen vorhanden, die mit dem Schleifkontakt und einem Ende der Spule in Verbindung stehen.

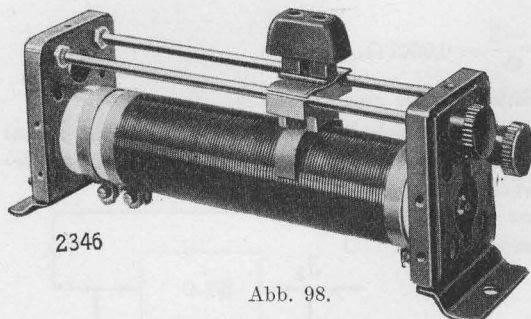


Abb. 98.

Man kann nun nicht jeden beliebigen Gleitdrahtwiderstand für ein bestimmtes Bad nehmen, sondern muß dessen Widerstand und

Durchlaßstrom berechnen. Hierzu bedient man sich folgender Formeln:

- | | | |
|--|---|---|
| 1. Kleinste vorkommende
Warenoberfläche in dm^2 | $\times$ Anzuwendende
Stromdichte
in A/dm^2 | = Mindestgebrauchsstrom |
| 2. Stromquellenspannung | — Badspannung | = Benötigte Spannungs-
vernichtung |
| 3. Spannungsvernichtung | : Mindest-
gebrauchsstrom | = Widerstand in Ohm |
| 4. Größte etwa vorkommende
Warenoberfläche in dm^2 | $\times$ Anzuwendende
Stromdichte
in A/dm^2 | = Größter Stromdurchlaß
in Ampere |

Beispiel: Ein Goldbad arbeitet mit einer Stromdichte von $0,1 \text{ A}/\text{dm}^2$ Warenoberfläche bei einer Badspannung von 3 V, Klemmenspannung 4 V, kleinste eingehängte Warenoberfläche $0,1 \text{ dm}^2$, größte vorkommende Warenoberfläche 5 dm^2 .

$$1. \quad 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ A.}$$

$$2. \quad 4 \text{ V} - 3 \text{ V} = 1 \text{ V.}$$

$$3. \quad 1 : 0,01 = \boxed{100 \Omega.}$$

$$4. \quad 5 \times 0,1 = \boxed{0,5 \text{ A.}}$$

Die in den Reglern „vernichtete“ elektrische Energie wird in Wärme umgewandelt. Die Spiralen als Träger des Widerstandes müssen deshalb so dimensioniert sein, daß eine bestimmte Temperatur nicht überschritten wird. Gewöhnlich gilt 150° als Grenze der zulässigen Erwärmung. Da auf jedem Regler die höchst zulässige Stromstärke angegeben ist, liegt es am Galvaniseur, dafür zu sorgen, daß nicht durch zu hohe Stromstärken die Spiralen verschmoren oder durchgeschmolzen werden.

Über die JOULESche Wärme ist bereits im Teil I¹⁾ gesprochen worden. Stellen wir bei Überrechnung des praktischen Falles die Bedingung, daß die entwickelte Wärmemenge gleich der abgegebenen ist, so gilt

$$I^2 \cdot R \cdot 0,24 = C \cdot F, \quad (45)$$

¹⁾ Siehe S. 16.

worin R den Ohmschen Widerstand der Spirale, C die von 1 cm^2 Oberfläche in 1 Sekunde abgestrahlte Wärmemenge, welche von der Kühlung und der Ausstrahlungsfähigkeit des Materials abhängig ist, und F die Oberfläche des Widerstandsmaterials bedeutet.

Ist l_{sp} die Länge der Spirale, d_1 der Durchmesser des Wickeldornes und d_2 die Drahtstärke, so ergibt sich, wenn die Entfernung zwischen zwei Windungen l_w = der Drahtstärke d_2 ist, die Länge des Widerstandsdrahtes, also die der ausgezogenen Spirale zu

$$l_d = \frac{\pi(d_1 - d_2) \cdot l_{sp}}{2 d_2}. \quad (46)$$

Beträgt unter gleichem Wicklungsverhältnis die Entfernung zwischen 2 Windungen $3d_2$ bzw. $7d_2$, so vermindert sich die Drahtlänge l_d auf $\frac{l_d}{2}$ bzw. $\frac{l_d}{4}$.

Beispiel: Bei einer Rheotanspirale mit einem Dauerstrom von I Ampere soll die Übertemperatur nicht mehr als 150° betragen. Ist $l_{sp} = 230 \text{ mm}$, $d_1 = 8 \text{ mm}$, $d_2 = 1,8 \text{ mm}$, so wird, wenn $l_w = 3d_2$, die Drahtlänge zu

$$l_d = \frac{3,14 (8 + 1,8) \cdot 230}{2 \cdot 2 \cdot 1,8} = 984 \text{ mm} = 98,4 \text{ cm}.$$

Beträgt

$$R = \frac{0,5 \cdot 0,984}{2,54} = 0,194 \Omega,$$

$F = 3,14 \cdot 0,18 \cdot 98,4 \cong 56 \text{ cm}^2$, C bei $\frac{l_d}{2}$ und einer Übertemperatur von $150^\circ = 0,101$, so ist der Dauerstrom

$$I = \sqrt{\frac{0,101 \cdot 56}{0,24 \cdot 0,194}} \cong 11 \text{ A}.$$

4. Leitungen und Schaltungen.

1. Stromverteilung.

Den von der Stromquelle gelieferten Strom kann man auf verschiedene Verbrauchsstellen verteilen, indem man die Hauptleitung teilt. Die vom Knotenpunkt abgezweigten Leitungen heißen Zweigleitungen.

Die Verteilung des Hauptstromes auf die einzelnen Zweigleitungen unterliegen den KIRCHHOFFSchen Stromverzweigungsgesetzen:

1. Treffen in einem Punkte mehrere Ströme zusammen, so ist die algebraische Summe aller Stromstärken in diesem Punkte gleich Null.
2. In einem geschlossenen Vieleck von Leitungen ist die algebraische Summe aller in ihm enthaltenen elektromotorischen Kräfte gleich der algebraischen Summe der Spannungsverluste.

Aus 1. geht hervor, daß eine Anstauung von Elektrizität in Knotenpunkten nicht stattfindet. Da die Gesetze aus dem Ohmschen Gesetz abgeleitet sind, gelten sie in dieser Form nur für Gleichstrom.

Teilt sich der Strom I , wie in Abb. 99 gezeichnet, auf einer Strecke in zwei Zweige, deren Stromstärke I_1 und I_2 sind, so gilt

$$I = I_1 + I_2. \quad (47)$$

Herrscht zwischen a und b eine Spannung U , so ist nach dem Ohmschen Gesetz in einem Zweig $U = I_1 \cdot R_1$, im zweiten Zweig $U = I_2 \cdot R_2$, also $I_1 \cdot R_1 = I_2 \cdot R_2$. Die Stromstärken verhalten sich demnach umgekehrt wie die Widerstände.

Nach

$$I = \frac{U}{R} \quad \text{und} \quad I = I_1 + I_2$$

folgt

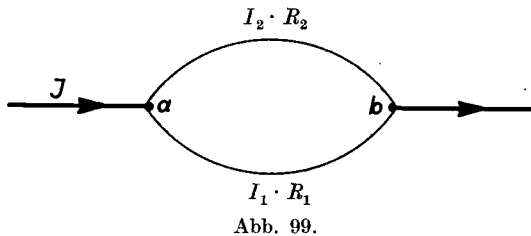
$$\frac{U}{R} = \frac{U}{R_1} + \frac{U}{R_2}$$

oder

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}.$$

Beispiel: Der Hauptstrom I in Abb. 99 sei 90 A, die Widerstände der Zweigleitungen $R_1 = 0,4 \Omega$, $R_2 = 0,2 \Omega$, daraus folgt

$$R = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,4 + 0,2} = 0,1333 \Omega.$$



Die Spannung zwischen a und b ist

$$U = I \cdot R = 90 \cdot 0,1333 = 12 \text{ V.}$$

Die Teilströme sind demnach

$$I_1 = \frac{U}{R_1} = \frac{12}{0,4} = 30 \text{ A,}$$

$$I_2 = \frac{U}{R_2} = \frac{12}{0,2} = 60 \text{ A.}$$

Es ist also $I_1 + I_2 = 90 \text{ A}$.

2. Leitungen.

Die Verbindung zwischen der Stromquelle und den Bädern wird durch die elektrischen Leitungen hergestellt. Diese bestehen aus möglichst gutleitendem Material, wie Kupfer oder Aluminium, neuerdings auch Magnesium. Da die Galvanotechnik mit hohen Stromstärken und niederen Spannungen arbeitet, werden normalerweise die Leitungen in blankem Material verlegt. Die Verwendung von isolierten Leitungen ist dort angezeigt, wo die Gefahr eines Kurzschlusses oder eines korrodierenden Angriffes durch Dämpfe besteht. Diese Gefahr wird jedoch meist schon durch einen für die Plus- und Minus-Leitung verschiedenfarbigen Anstrich beseitigt.

Für die Verlegung stehen Schienen und Rundmaterial zur Verfügung. Rundmaterial wird in der Praxis fast gar nicht mehr angewendet, weil die Verlegungsart teurer und umständlicher ist. Höchstens für Nebenschlußleitungen kleinerer Stromquellen (unter 500 A) und als Badzuleitungen bei Stromstärken von weniger als 100 A kann Rundmaterial blank oder isoliert verwendet werden.

Die Berechnung und Verlegung der Leitungen ist von ausschlaggebender Bedeutung für das einwandfreie und wirtschaftliche Arbeiten der gesamten Anlage. Zu beachten sind hierbei folgende drei Punkte:

- a) Sicherheit gegen Feuergefahr;
- b) einwandfreie technische Durchführung und Brauchbarkeit;
- c) wirtschaftliche Dimensionierung.

Die gleichzeitige Beachtung dieser drei Punkte ist notwendig und die Ursache dafür, daß die Herstellung und Montierung der elektrischen Leitungen zweckmäßig einer Fachfirma überlassen wird.

Die Sicherheit gegen Feuergefahr besteht darin, daß der Querschnitt der Leitung genügend groß gewählt sein muß. Eine Erwärmung darf bei der höchstmöglichen

¹⁾ Siehe Gleichungen (6), (6a) S. 12.

Strombelastung nicht so stark werden, daß dadurch benachbarte leicht entzündliche Gegenstände in Brand geraten können oder daß die Leitung etwa gar selbst zum Abschmelzen kommt. Zur größeren Sicherheit schaltet man in Leitungen für höhere Spannungen Schmelzsicherungen oder Überstromautomaten ein, die eine Unterbrechung der Leitung herbeiführen, wenn die Stromstärke das zulässige Maß übersteigt.

Zur Erfüllung der zweiten Bedingung muß die Leitung so berechnet sein, daß der entstehende Spannungsverlust in den zulässigen Grenzen bleibt, d. h. daß an der Verbrauchsstelle die dort benötigte Spannung tatsächlich noch verfügbar ist.

Nach den Gleichungen $U = I \cdot R$ und $R = \frac{\rho \cdot l}{F}$ ergibt sich der Spannungsverlust zu

$$U = I \cdot \frac{\rho \cdot l}{F} \text{ V.}$$

Die elektrischen Leitungen für galvanotechnische Zwecke werden im allgemeinen so berechnet, daß der Spannungsverlust 10% der Maschinenspannung nicht überschreitet. Das Verhältnis $\frac{I}{F}$, das ist die auf 1 mm² der Leitung entfallende Stromstärke, nennt man Stromdichte. Diese beträgt für blanke Kupferleitungen etwa 1 A/mm². Da die an der Verbrauchsstelle benötigte Amperezahl, ebenso wie die Länge der Leitung, bekannt ist, kann der Querschnitt und dann der Spannungsabfall bestimmt werden. Die Stromdichte für Aluminium beträgt 0,59, für Magnesium 0,385, woraus man ersieht, daß für die gleiche Amperezahl Leitungen aus diesen beiden Metallen erheblich stärker gewählt werden müssen als bei Verwendung von Kupfer.

Wird die Stromwärme an der Oberfläche wieder restlos abgegeben, so läßt sich aus der Beziehung $I^2 \cdot R = C \cdot F \cdot t$ die Übertemperatur der Leitung annähernd bestimmen. Darin bedeutet F die Oberfläche der Schiene in cm², C die Wärmeabgabezahl in Watt pro 1° pro cm² Oberfläche und t die Übertemperatur, d. h. die Temperaturdifferenz gegenüber der Umgebung. Es wird dann

$$t = \frac{I^2 \cdot R}{C \cdot F}.$$

Hierin ist für blankes Kupfer $C = \frac{1}{2000}$, für Aluminium $C = \frac{1}{3200}$ und für Magnesium $C = \frac{1}{5400}$.

Bei Wechselstromleitungen¹⁾, die in Einzelfällen auch in der Galvanotechnik in Frage kommen, ist ein erhöhter Widerstand zu berücksichtigen. Dieser rührt daher, daß bei hoher Periodenzahl sich der Wechselstrom nach Maßgabe des entstehenden magnetischen Feldes im Leiter verteilt, und zwar ist er dort am größten, wo auch das magnetische Feld am stärksten ist, also an der Oberfläche. Durch diese Stromverdrängung wird der Widerstand erhöht. Der Zuschlag beträgt $\frac{R_w}{R_g}$, worin R_w der Widerstand für Wechselstrom, R_g der für Gleichstrom ist. Bei nichtmagnetischem Material ist der Zuschlag meist zu vernachlässigen.

Die dritte der oben aufgestellten Forderungen verlangt die Wirtschaftlichkeit, d. h. das verlustlose Arbeiten der Leitungsanlage. Dies hängt eng zusammen mit der technisch einwandfreien Gestaltung. Der Verlust von elektrischer Energie, deren Erzeugung mit mehr oder weniger großen Kosten verbunden ist, macht sich bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung des gesamten angewendeten Verfahrens erschwerend bemerkbar und ist deshalb möglichst klein zu halten. Der Verlust ist die Differenz

¹⁾ F. NIETHAMMER: Elektrotechn. u. Masch.-Bau 34 (1916) S. 113/21.

zwischen der von der Stromquelle erzeugten und der an den Verbrauchsstellen abgegebenen Energiemenge. Der Verlust an elektrischer Energie ist das Produkt aus der durch die Leitung fließenden Stromstärke und dem Spannungsverlust, welcher in der Leitung auftritt. Er wird in Watt ausgedrückt und kann deshalb, auf die Zeit bezogen, als Wh und kWh in die Berechnung eingesetzt werden.

Ist U_1 der gesamte Spannungsverlust in V, I_1 die mittlere Betriebsstromstärke in A, und t die Zeit des Betriebes in Stunden, dann ist der Energieverlust in Wh

$$W = U_1 \cdot I_1 \cdot t.$$

Beim Vergrößern einer bestehenden Anlage durch Aufstellen weiterer Bäder bzw. stärkerer Stromquellen ist die alte Leitung durch einen Fachmann auf ihre weitere Verwendbarkeit zu untersuchen bzw. entsprechend den in Frage kommenden neuen Stromstärken ebenfalls zu vergrößern.

3. Praktisches über die Verlegung von Leitungen.

Bei der Leitungsverlegung ist besonders auf die einwandfreie Verbindung zweier Leitungsteile zu achten. Diese Verbindungsstellen oder Kontakte erfordern besondere Aufmerksamkeit, da durch eine unsaubere oder zu klein bemessene Kontaktfläche in der Stromleitung ein neuer Widerstand hervorgerufen wird und damit ein neuer Verlust entsteht.

Grundsätzlich soll jeder Kontakt durch eine Auflagefläche von 0,1–0,5 A/mm² gesichert werden. Bestehen die Hauptleitungen aus Flachschienen, dann werden die Stöße verlascht und fest verschraubt. Je nach dem Verlegungsmaterial sind zur Verbindung zweier Schienen eine oder mehrere Sechskantschrauben mit Muttern und Unterlegscheiben erforderlich; diese müssen verzinkt oder phosphatiert sein.

Bei kleinen galvanischen Anlagen, wo als Stromleitung Rundkupfer zur Verlegung kommt, wird man die Verbindung der einzelnen Stangen miteinander durch Muffen aus Messing vornehmen, welche noch nachträglich fest zu verlöten sind. Zur Verbindung von Rund- mit Flachmaterial wird das Rundmaterial oder auch Kabel mit Kabelschuhen versehen, verlötet und dann mit dem Flachmaterial verschraubt.

Lösbare Verbindungen aus Kupfer, Aluminium oder Magnesium werden so hergestellt, daß die Kontaktflächen zunächst mit einer groben Feile aufgeraut werden. Die Kontaktstücke werden bei Aluminium und Magnesium mit sog. Kontaktfett eingefettet und zusammengeschraubt.

Bei einer Verbindung von Kupfer- und Aluminiumleitungen, z. B. beim Anschluß der Pole der Stromquelle an die Hauptleitung, werden zwischen die Verbindungsstücke entsprechend große Stücke Cupalblech gelegt. Cupalblech ist ein mit Kupfer plattiertes Aluminiumblech.

Schalt-, Meß- und Regelgeräte sind mit den Leitungen fest zu verschrauben. Die Kontaktfläche soll dabei etwa 10 mal so groß sein wie der Querschnitt der Leitung. Die Kontaktstelle darf sich nicht stärker erwärmen als die übrigen Leitungen, weil dadurch eine Lockerung in der Verbindung herbeigeführt werden würde.

Die elektrischen Leitungen einer galvanischen Anlage sind häufig, mindestens jährlich einmal auf Spannungsabfall zu prüfen, wobei dem Kontakt besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist.

Die Verlegung der Leitungen geschieht meistens auf Porzellanrollen oder Flachschienenklemmen. Um unnötig lange Leitungen zu vermeiden, soll die Hauptleitung zwischen der Stromquelle und den Bädern bei Wandmontage in der Bedienungshöhe der Bäder verlegt werden, also gewöhnlich unterhalb der Fenster. Dadurch spart man an Leitungsquerschnitt, Leitungsgewicht und Länge der Badzuleitungen von der Hauptleitung zu den einzelnen Badarmaturen.

Steht als Stromquelle eine Dynamomaschine mit Riemenantrieb zur Verfügung, so muß die Verbindung zwischen Maschine und Hauptleitung mit flexiblem Kabel hergestellt werden, weil die Maschine infolge der Riemendehnung nachgestellt werden muß, also der Standort veränderlich ist. Bei Aggregaten dagegen wird, wie oben beschrieben, die Hauptleitung mit der Maschine starr verbunden.

4. Schaltungen.

Die in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Anlageteile, also Stromquellen, Meß- und Regelgeräte sowie Leitungen werden mit den Badarmaturen in einer Schaltanlage zusammengefaßt.

Die Abb. 100 und 101 zeigen zwei Schaltbilder für einfachste Fälle. In Abb. 100 ist die vollständige Einrichtung gezeigt, d. h. Stromquelle und Bäder besitzen ihre

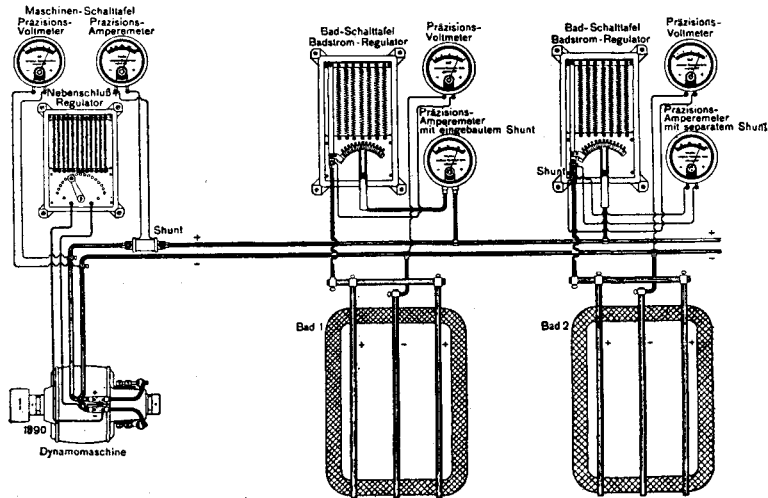


Abb. 100.

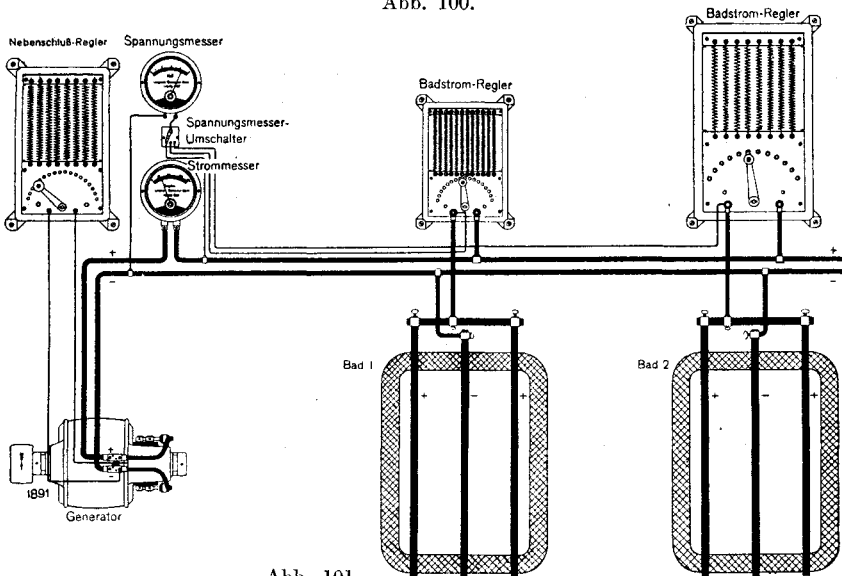


Abb. 101.

eigene Schalttafel mit Voltmeter, Amperemeter und Regler. In der in Abb. 101 dargestellten Anlage werden dagegen die Bäder nur abwechselnd benutzt; man hat deshalb auf Badschalttafeln verzichtet und das Voltmeter mit einem Umschalter versehen, der die Maschinen- und Badspannung abwechselnd zu kontrollieren gestattet.

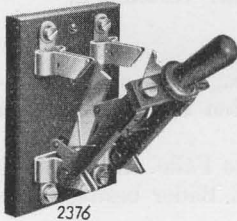


Abb. 102.

Die Meßgeräte und Regler werden zur bequemen Handhabung und übersichtlichen Ablesbarkeit auf Schalttafeln montiert. Dabei kann die Ausstattung wesentlich reichhaltiger getroffen werden, als dies in den beiden Schaltbildern gezeigt ist. Moderne Anlagen sowie Spezialanlagen werden unter anderem nach Bedarf mit folgenden Zusatzapparaten ausgerüstet:

- a) Bäderuhren zur Kontrolle der Niederschlagszeit mit akustischen oder Lichtsignalen.
- b) Gewichtszähler zur Kontrolle des Auflagegewichtes in Edelmetallbädern mit selbsttätigen Ausschaltern.
- c) Voltmeterumschalter, wie oben erläutert.
- d) Hebelschalter zum Ausschalten einzelner Bäder (Entfettungsbäder) oder als Polwender zum Aufräumen von Metalloberflächen (einen zweipoligen Hebelschalter zum Öffnen und Schließen des Stromkreises zeigt Abb. 102).

Je nach Erfordernis werden die Schalttafeln zur Aufnahme sämtlicher Niederspannungsapparate in Marmor, Kunststoff oder lackiertem Eisenblech ausgeführt. Für Wandmontage sind Platten aus Marmor oder isolierendem

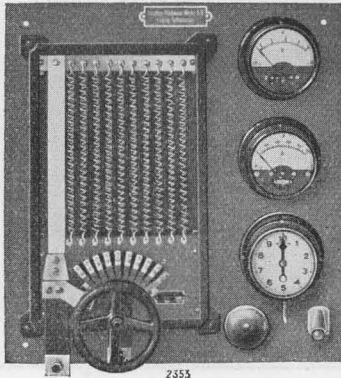


Abb. 103.

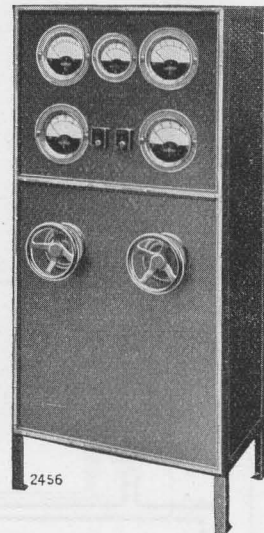


Abb. 104.

Kunststoff in allen Farben, meistens aber weiß, schwarz oder grau, gebräuchlich, während für freistehende Ausführung entweder die erwähnten Platten in ein Eisengerüst eingebaut werden oder auch die Vorderseite in Eisenblech hergestellt wird, welches man je nach Wunsch lackiert. Ist der Maschinenraum vom Bäderraum durch eine Wand getrennt, so werden die Maschinenschalttafeln häufig in die Zwischenwände eingebaut, um ein Regulieren der Maschinen vom Bäderraum aus zu gestatten. Während man früher, wie dies Abb. 103 zeigt, die Instrumente auf die Vorderseite der Tafel aufsetzte, so daß nur die Verbindungen und Anschlüsse

an die Rückseite gelegt wurden, geht man immer mehr dazu über, die Instrumente und Regler für rückseitige Schalttafelmontage vorzusehen, so daß sie gegen mechanische oder chemische Einflüsse weitgehend gesichert sind, wodurch gleichzeitig das Aussehen außerordentlich verbessert wird. Abb. 104 zeigt einen Schaltschrank aus lackiertem Eisenblech, bei welchem die beschriebene rückseitige Montage der Instrumente und Regler durchgeführt ist.

5. Badgefäße und deren Ausstattung.

I. Ruhende Bäder.

1. Wannen.

Zur Aufnahme der verschiedenen sauren, alkalischen oder neutralen Lösungen verwendet man in der Galvanotechnik hauptsächlich rechteckige Behälter aus den verschiedensten Werkstoffen. Das Wannenmaterial richtet sich nach der Eigenart der Lösung und soll möglichst haltbar, unzerbrechlich, temperaturbeständig und gegen die betreffende Lösung chemisch widerstandsfähig sein. Die Abmessungen der Behälter hängen ab von der Anzahl und Größe der darin zu behandelnden Gegenstände. Es ist deshalb nicht möglich, die Badabmessungen in Länge, Breite und Tiefe zu normen. Wie man die Größe eines Bades ungefähr festlegt, wird später ausgeführt.

Für Laboratoriumszwecke oder zur Aufnahme teurer Edelmetallbehälter, soweit diese ohne Erwärmung arbeiten, verwendet man Glaswannen mit glatten Wänden und Rand (Abb. 105). Diese sind jedoch wegen ihrer Zerbrechlichkeit und Empfindlichkeit gegen plötzliche Erwärmung nur bis zu bestimmten Größen zulässig; selten beträgt ihr Inhalt mehr als 15–20 Liter.

Wannen aus Quarzglas (Abb. 106) sind zwar gegen plötzliche Temperaturunterschiede ganz unempfindlich, besonders empfindlich jedoch gegen Stoß. Da bei direkter Beheizung oft Salzurückstände auf dem Boden der Wanne Anlaß zum Springen des Materials geben — das gleiche tritt auch bei Emaillewannen auf, indem die Emaille platzt —, sollen diese Wannen nur indirekt im Wasser-, Öl- oder Sandbad beheizt werden.

Für größere Flüssigkeitsmengen sind Wannen aus Steinzeug gebräuchlich (Abb. 107); diese werden aus gebranntem Ton hergestellt und innen und außen mit einer Glasur versehen. Sie sind gegen die meisten Säuren und Alkalien be-

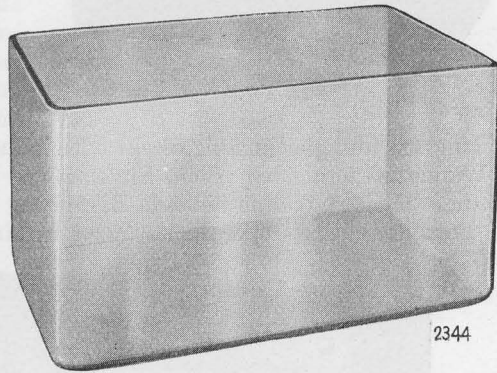


Abb. 105.

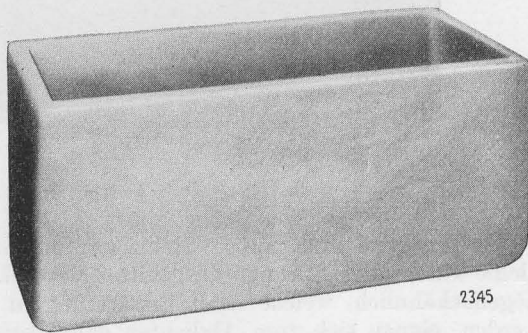


Abb. 106.

ständig, also für fast alle galvanischen Bäder verwendbar. Von starken Alkalien wird die Glasur angegriffen, wodurch sich das Steinzeug mit Lösung vollsaugen kann und diese nach außen „durchschwitzt“, so daß an der Außenwand Salzkristalle erscheinen. Ebenso wird die Glasur in flußsauren, borflußsauren und kieselflußsauren Bädern zerstört. Man wird deshalb von der Verwendung von Steinzeugwannen für

Entfettungs- und andere stark alkalische Bäder, sowie für Bleibäder und andere unter die zweite Gruppe fallende Bäder absehen.

Da beim Brennen von Steinzeug Materialspannungen auftreten, welche die Bruchgefahr erhöhen, verwendet man im allgemeinen nicht über 1,5 m lange Wannen, weil auch größere Behälter gewöhnlich teurer sind als solche aus Holz oder Eisen, dabei bedeutend schwerer und unhandlicher. Außerdem vertragen Steinzeugwannen keine plötzliche Erwärmung. Die darin befindlichen Flüssigkeiten dürfen deshalb

nur langsam und gleichmäßig direkt oder indirekt erwärmt werden, um ein Platzen der Wanne zu vermeiden. Beim Einlegen von Heizschlangen ist darauf zu achten, daß diese mit der Wanne nicht in Berührung kommen, was man durch Unterlegen von Porzellan-, Glas- oder Holzstützen verhindert.

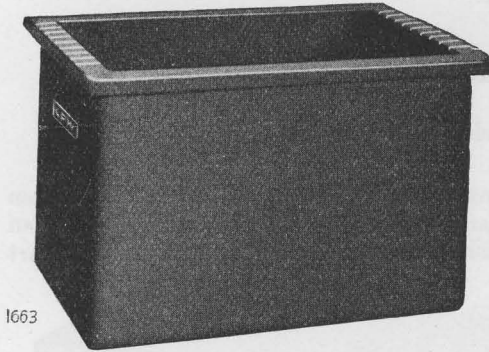


Abb. 107.

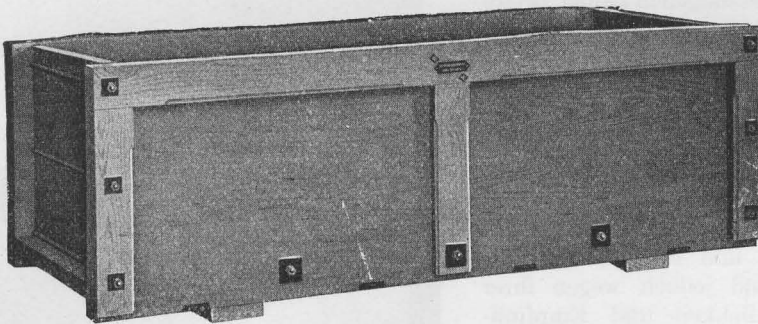


Abb. 108.

Gesprungene und poröse Steinzeugwannen sind unbrauchbar, jedoch können kleine Risse oder Sprünge ausgekittet werden. Hartgummikitte in Stangenform, siegellackähnlich, welche nach Erwärmung in die Risse und Sprünge geschmiert werden, eignen sich zum Abdichten ganz besonders.

Für schwach saure und schwach alkalische Lösungen kommen ferner Wannen aus Pitchpine-, Lärchen- und Kiefernholz zur Verwendung. Diese Wannen (Abb. 108) werden hergestellt, indem man starke Bohlen aneinandersetzt und mit durchgehenden starken Eisenankern zusammenhält.

Pitchpine- und Lärchenholzwannen in sog. selbstdichtender Bauart dienen zur Aufnahme normaler Nickelbäder, cyanidischer Kupfer- und Messingbäder, saurer Zink- und Bleibäder usw. Stark alkalische Bäder, wie z. B. gewisse Glanzzinkbäder, dürfen nicht in Holzwannen gefüllt werden, da sie das Holz auslaugen und durch die Aufnahme organischer Stoffe unbrauchbar werden können.

Kiefernholzwannen finden hauptsächlich als Spülwannen Verwendung.

Warme Schnellnickelbäder, saure Kupferbäder, schwefelsaure Beizbäder u. dgl. werden in Kiefernholzwannen betrieben, die mit einer 2–3 mm starken Bleiauskleidung versehen sind.

Das Aufstellen selbstdichtender Holzwannen muß mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden. Die Wannen müssen auf imprägnierte Vierkanthölzer oder Holzböcke gestellt oder mit verlängerten Holmen versehen werden, damit eine Berührung mit dem meist feuchten Fußboden des Galvanisierraumes und die dadurch eintretende Holzfäule vermieden wird. Aus Abb. 109 ist die Konstruktion derartiger selbstdichtender Wannen ersichtlich. Zunächst sind die mit a bezeichneten Ankerschrauben, welche die Längsbohlen zusammenziehen, und dann die mit b bezeichneten kräftig nachzuziehen. Vor dem Anziehen der Schrauben sind die Transportleisten zu entfernen. Sind sämtliche Ankerschrauben kräftig nachgezogen, so füllt man die Wanne mit lauwarmem Wasser, damit die Fugen dicht verquellen. Das Wasser bleibt solange in der Wanne, bis diese vollkommen dicht geworden ist. Vorher dürfen galvanische Bäder keines-

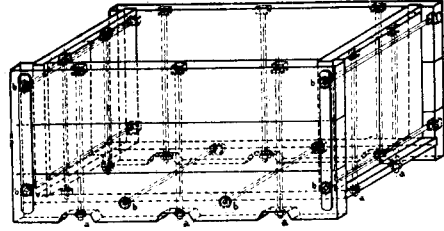


Abb. 109.

falls in die Wanne gefüllt werden, da sich Salzkristalle in die Fugen setzen und auch bei stärkstem Anziehen der Ankerschrauben ein völliges Dichtwerden verhindern. Die Nichtbeachtung dieser Vorschrift führt sehr häufig zu einem Leckwerden der Wanne, welches nur durch Auseinandernehmen und Nacharbeiten der Bohlen zu beseitigen ist. Holzwannen sollen niemals längere Zeit trocken stehen, ebenso ist die Aufstellung in unmittelbarer Nähe von Öfen und Heizkörpern zu vermeiden.

Die Bauart der Holzwannen mit Bleiauskleidung ist die gleiche, wie sie oben beschrieben wurde. Hierbei übernimmt jedoch die Bleiauskleidung das Abdichten und die Haltbarkeit gegen den Angriff der Säuren. Das Verschweißen der Nähte wird mit reinem Blei im Knallgasgebläse vorgenommen. Ein Verlöten mit Zinn kommt niemals in Frage, da dieses von den Säuren gelöst und die Wanne dadurch in kurzer Zeit unbrauchbar wird. Zum Schutz der Bleiauskleidung hinter den Anoden gegen die Einwirkung von Mittelleiterströmen oder Kurzschluß wird, je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten, in der Wanne ein Einsatz aus Pappel- oder Ahornholz vorgesehen oder man legt die Wanne vollständig mit Drahtglasplatten oder Weichgummi aus. Um ein Leckwerden der Bodenfläche durch Hineinfallen schwerer oder spitzer Gegenstände zu vermeiden, kann man auch, außer einem Holzrost, Weichgummi- oder Hartgummiplatten oder solche aus einem der neuen Kunststoffe, wie z. B. Mipolam, Vinidur und Igelit, verwenden. Diese Kunststoffe haben den Vorzug, weder von den Lösungen selbst angegriffen zu werden, noch schädliche Stoffe an die Bäder abzugeben. Neuerdings werden derartige Kunststoffe zum vollständigen Auskleiden von Holzwannen an Stelle von Blei verwendet. Auch hier muß ein Verschweißen der Fugen und Stöße mit einem Heißluftgerät bei etwa 200° vorgenommen werden.

Cyanidische Lösungen jeder Art dürfen nicht in mit Blei ausgekleideten Wannen aufbewahrt werden, da nicht zu vermeiden ist, daß mit der Zeit geringe Mengen Blei in Lösung gehen, die ausreichend sind, um die Bäder zu verderben.

In den letzten Jahren, als in Deutschland das autogene Schweißen vielfach durch das schnellere und billigere Elektro-Schweißverfahren ersetzt und dadurch

eine sehr saubere Wannenausführung mit geraden Wänden erzielt wurde, haben durch diese verbesserten Arbeitsmethoden auch die Eisenwannen in allen nur möglichen Größen und Formen für galvanische Bäder Eingang in die Praxis gefunden. Man unterscheidet folgende hauptsächlichste Ausführungsarten:

1. Rechteckige Form mit umgekanntem Rand bzw. Winkel- oder U-Eisen-Versteifung am oberen Rande. (Größere oder sehr tiefe Behälter mit Längs- und Querversteifung zur Vermeidung von Ausbauchungen der Wannen.) Diese werden mit angeschweißten Füßen versehen, für Spülzwecke auch mit Ab- und Überlaufstutzen. Im Inneren streicht man Spülwannen mit Rostschutzlack an, um einen Angriff des Spülwassers zu vermeiden oder verzinkt sie im ganzen im flüssigen Bad.

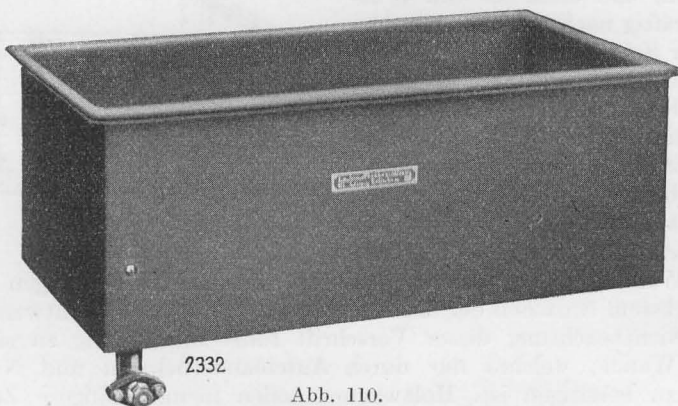


Abb. 110.

2. Mit Bleiauskleidung versieht man derartige Wannen für schwefelsaure Bäder, z. B. warme Schnellnickelbäder, saure Kupfer- und Zinkbäder u. dgl. Bei dieser Ausführung ist beim Ein- und Aushängen der Ware eine Beschädigung bzw. ein Durchschlagen der Bleiauskleidung durch Herabfallen schwerer Gegenstände leicht möglich; dadurch würde das daraufliegende Eisenblech gegen den Angriff der Badsäuren nicht mehr geschützt sein. Man legt deshalb zum Schutz der Bleiauskleidung die Wanne mit Drahtglasplatten aus, wodurch man gleichzeitig das Auftreten von Mittelleiterströmen verhindert.
3. Eisenwannen mit Hartgummi- bzw. Kunststoffauskleidung (Abb. 110) finden für fast sämtliche galvanischen Bäder Verwendung. Diese Ausführung eignet sich für die Zwecke der Galvanotechnik besonders gut. Die Hartgummi-schicht ist aufvulkanisiert und dadurch mit der Wanne fest verbunden. Sie ist hart, ohne spröde zu sein, und deshalb besonders widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung.

Eisenwannen mit Kunststoffauskleidung sind erst neueren Datums und ersetzen in allen Fällen, wo galvanische Bäder nicht über 70° erwärmt werden, die Hartgummi- auskleidung, nur ist der Anschaffungspreis noch vielfach zu hoch. Man kann jedoch für die Zukunft wegen der starken Ausbreitung dieses Materials mit einer gewissen Preissenkung rechnen, die eine Verwendung in der Galvanotechnik begünstigen würde. Das Auskleidungsmaterial wird entweder in Folien bis zu 1 mm Stärke oder als Platten von 3–5 mm Stärke verwendet. Folien werden auf die durch Sandstrahlen gereinigte Oberfläche aufgeklebt, die Stöße überlappt und evtl. verschweißt, während die Platten eingestellt, über den Rand gebogen und die Stöße verschweißt werden.

Die mit Hartgummi oder Kunststoff ausgekleideten Wannen sind leicht zu transportieren und zu reinigen. Die Isolierschicht verhütet zuverlässig die unliebsamen Auswirkungen der lästigen Erdschlüsse, die bei ausgebleiten oder eisernen Wannen nur durch sorgfältiges Abdecken mit Drahtglasplatten zu vermeiden sind.

4. Für alle alkalischen Bäder werden die sonst wie unter 1. beschriebenen Eisenwannen zur besonderen Haltbarkeit doppelt geschweißt.
5. Emaillierte Wannen bestehen aus Guß bzw. Eisenblech mit allseitig abgerundeten Kanten. Der obere Rand ist an der Stirnseite meist mit Nuten zum Einlegen der Leitungsarmatur versehen. Die billigere zinkfreie Emaille, welche bei wenigen hundert Grad eingebrannt wird, eignet sich für kalte und warme, alkalische oder cyanidische Bäder, während die bei etwa 1100° eingebrannte Schmelzemaille besonders gegen saure Bäder beständig ist. Da diese letzteren Wannen sehr teuer sind, werden sie nur in kleineren Abmessungen verwendet (Abb. 111).

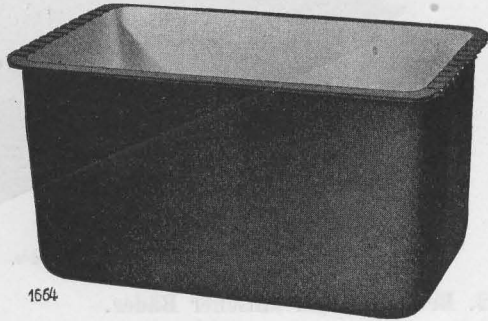


Abb. 111.

6. Die Innenwannen von Chrombädern bestehen aus kohlenstoffarmem Eisenblech, welches doppelt geschweißt wird. Obwohl dieses Eisen gegen die Einwirkung der Chromsäure besonders widerstandsfähig ist, treten Anfrassungen auf, sobald die Wanne Anodenschluß erhält. Zum Schutz gegen Mittelleiterwirkung wird eine Auskleidung mit Drahtglasplatten vorgenommen, welche in säurefesten Kitt eingelegt werden. Die Auskleidung läßt man, um Beschädigungen auf dem Transport zu vermeiden, bei größeren Bädern erst an Ort und Stelle vornehmen. Auch für diesen Zweck haben sich in neuerer Zeit Kunststoffauskleidungen bewährt.

Unter den Kunststoffwannen nehmen diejenigen aus Haveg-Material¹⁾ einen besonderen Platz ein. Haveg ist ein aus Bakelit und einem geeigneten Füllmaterial (Asbestfaser) hergestellter Werkstoff, welcher besonders gegen Salzsäure, Flußsäure und Schwefelsäure, diese bis zu etwa 50%, beständig ist, jedoch von Salpetersäure, Chromsäure, heißer konzentrierter Schwefelsäure sowie Alkalilaugen und organischen Basen angegriffen wird. Die gute Formbarkeit und die günstigen Eigenschaften dieses Materials gestatten die Ausführung fast aller im chemischen Apparatebau vorkommenden Konstruktionsformen. Fugenlos aus einem Stück hergestellte Behälter von 16 m³ Inhalt (Abb. 112) kennzeichnen die ausgedehnten Verwendungsmöglichkeiten. Gegen schroffste Temperaturschwankungen ist das Material besonders widerstandsfähig, so daß Temperaturwechsel von unter 0 bis 130° ohne jeden Einfluß bleiben. Bei niedrigen Spannungen ist die elektrische Isolierfähigkeit sehr gut. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 1,6. Gegen plötzliche Stöße ist das Material in hohem Maße unempfindlich. Als besonderer Vorteil ist die Tatsache zu erwähnen, daß Reparaturen mit geringen Kosten möglich sind. Der verhältnismäßig hohe Preis des Materials schließt es zur Zeit noch vom erfolg-

¹⁾ Hersteller: Säureschutz G. m. b. H., Berlin-Altglienicke.

reichen Wettbewerb für galvanotechnische Zwecke aus und läßt seine Verwendung nur in Ausnahmefällen zu, in denen die gebräuchlichen Materialien versagen.

Für vollautomatisch arbeitende Anlagen werden oft Wannen zur Reserve und Aufbewahrung von großen Mengen saurer Flüssigkeiten bis beispielsweise 30000 Liter aus Eisenbeton hergestellt, die mit Bleiblechen oder mit säurefesten glasierten Steinen unter Verwendung von Säurezement und Säurekitt ausgelegt werden.

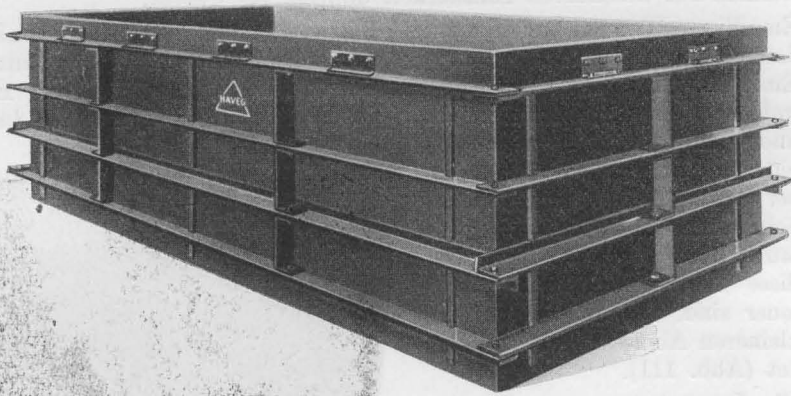


Abb. 112.

2. Beheizung galvanischer Bäder.

Zur Beheizung galvanischer Bäder wird größtenteils Dampf, Heißwasser und Hochdruckheißwasser bis zu Temperaturen von 180° und einem Druck von 15 bis 18 atü verwendet. Daneben beheizt man vielfach auch mit Stadtgas bis 100 mm WS, Propangas oder Generatorgas. Neuerdings liefern auch viele Elektrizitätswerke verbilligten Strom für Heizzwecke, so daß sich auch diese Beheizungsart in immer steigendem Maße einbürgert.

Beim Arbeiten in mehreren Schichten ist die Kombination von Dampf und Gas oder Dampf und elektrischem Strom gebräuchlich, und zwar dort, wo Dampf nur tagsüber zur Verfügung steht. Damit nun der Übergang von einer Beheizungsart zur anderen ohne Unterbrechung und Temperaturabfall stattfinden kann, werden automatische Einrichtungen zur Konstanthaltung der Badtemperaturen eingebaut.

Zur direkten oder indirekten Beheizung galvanischer Bäder mit Niederdruckdampf bis 0,5 atü, Hochdruckdampf, Heißwasser bis 90° und Hochdruckheißwasser werden Rohrschlangen eingelegt oder eingeschweißt. Die Heizfläche dieser Rohrschlangen hängt ab von der Höhe des Druckes und der Temperatur des Heizmittels und der zu erreichenden Temperatur der Flüssigkeit. Bei direkter Beheizung legt man das Rohrschlängensystem in die Badwanne selbst ein, so daß Zu- und Ab- bzw. Kondensleitung über den Wannenrand geführt werden. Bei Heißwasser und Niederdruckdampf sind die Ableitungen direkt über dem Boden der Wanne durch die Wandung hindurchzuführen, weil sonst eine Zirkulation unmöglich ist und Wasserstauungen auftreten, die bei Bleirohren zum Auf-treiben und Platzen führen können. Ist bei Heißwasserheizung in dem Leitungssystem zur schnelleren Zirkulation eine Umwälzpumpe eingebaut, wie dies bei Hochdruckheißwasser der Fall ist, dann kann die Ableitung des Rohres wie bei Hochdruckdampf über den Wannenrand geführt werden. Bei der Verlegung des Rohrschlängensystems vermeide man stets eine Berührung mit den Anoden

oder anderen in der Flüssigkeit unter Strom stehenden Metallteilen. Bei den senkrecht geführten Steigleitungen ist eine Mittelleiterwirkung durch Ummantelung mit Gummischlauchstücken zu verhindern, um einer Zerstörung der Heizschlange vorzubeugen. Die in galvanischen Bädern liegenden Heizschlangen aus Blei- oder Eisenrohr sind an beiden Enden mit Isolierstücken zu versehen, um bei gleichzeitigem Anschluß mehrerer Bäder das Auftreten vagabundierender Ströme zu verhindern. Diese Isolationszwischenstücke sind meistens Gummischlauchstücke von 20–30 cm Länge, die mit Baumwollleinlagen versehen sind und über die Rohrenden gezogen werden. Damit sie nicht vom Dampfdruck abgestreift werden können, sind an jedem Ende zwei Schlauchschellen anzubringen und die Rohrenden zweckmäßig mit Gewinde zu versehen. Der Sicherheit halber wird man derartige Isolierstücke nur bis zu einem Dampfdruck von 3 atü verwenden, während für höhere Drucke Normalflanschen an die Rohrenden zu schweißen sind. Als Isolation dient in diesem Falle eine etwa 10–15 mm starke Gummischeibe oder Gummiastbestzwischenlage (Klingerit), die zwischen den Flanschen verschraubt wird. Die Schrauben und Muttern sind dabei ebenfalls gegen die metallischen Flanschen durch Isolationsmuffen und Scheiben isoliert.

Da Dampf bisher immer noch die billigste Heizquelle ist, wird es sich bei kleinen bis mittleren Anlagen lohnen, eine eigene Kesselanlage aufzustellen, sofern sonst kein Dampf zur Verfügung steht. In der Praxis ist daher für geringe Dampfleistungen der konzessionsfreie Niederdruckdampfkessel (Abb. 113) sehr beliebt, welcher mit Koks, Holz, Kohle oder Gas befeuert werden kann. Dieser Dampfkessel arbeitet wirtschaftlich und ist in allen Größen erhältlich. Die Aufstellung kann in jedem beliebigen Raum erfolgen; das Rauchabzugsrohr wird in einen Kamin bzw. eine Esse geführt. Die Montage dieser Niederdruckkessel kann jeder Heizungsinstallateur vornehmen. Die Bedienung ist einfach: sie beschränkt sich auf die Kontrolle des Wasserstandes und auf die Regelung des Feuers nach dem jeweiligen Dampfverbrauch. Bei Holzfußboden ist die Aufstellung auf einem kleinen gemauerten Sockel oder einer Zementplatte erforderlich.

Nach den behördlichen Vorschriften in Deutschland werden die Kessel mit einem Sicherheitsstandrohr von 5 m Länge, welches ins Freie zu führen ist, mit Überschlütt-Topf sowie Überdruck- und Sicherheitsventil ausgerüstet. Da der Kessel mit Überhitzer ausgestattet ist, sind die Betriebskosten niedrig. Die Größe des Niederdruck-Dampfkessels wird folgendermaßen bestimmt:

Zunächst ermittelt man die erforderlichen Wärmeeinheiten nach der Formel

$$WE = \text{Literzahl der zu erwärmenden Bäder} \times \text{spezifische Wärme} \\ \times \text{gewünschte Temperaturerhöhung in } ^\circ\text{C.}$$

Rechnungsbeispiel: Wenn man 750 Liter Badflüssigkeit mit einer spezifischen Wärme von etwa 0,9 in 1 Stunde von 15° auf 90° erhitzen will, so wären dazu $750 \times 0,9 \times 75 = \text{ca. } 51000$ Wärmeeinheiten erforderlich.

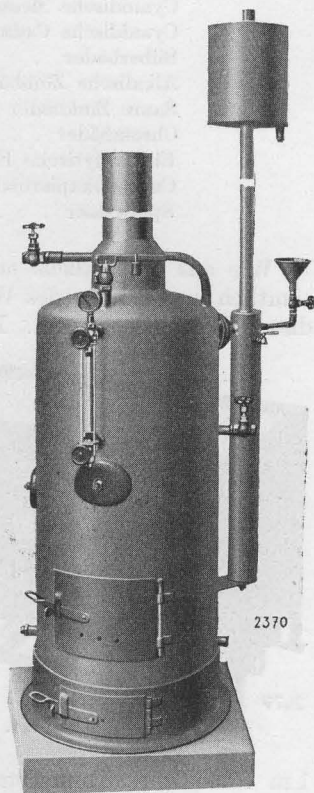


Abb. 113.

Die spezifische Wärme ist folgender Tabelle zu entnehmen:

Bäderart	Spezifische Wärme
Schnellnickelbäder	ca. 0,98
Normalnickelbäder	„ 0,99
Saure Kupferbäder	„ 1,07
Cyanidische Kupferbäder	„ 0,99
Cyanidische Messingbäder	„ 0,95
Cyanidische Cadmiumbäder	„ 0,94
Silberbäder	„ 0,98
Alkalische Zinnbäder	„ 0,98
Saure Zinkbäder	„ 1,01
Chrombäder	„ 1,00
Elektrolytische Entfettungsbäder	„ 1,09
Cuprodekupierbäder	„ 1,00
Spülwasser	„ 1,00

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die Werte für die angeführten Bäder sämtlich in der Nähe des Wertes 1, so daß es genügt, bei der Überslagsrechnung diesen Wert einzusetzen. Die so errechnete Anzahl Wärmeeinheiten wird bei Bemessung der Größe des Dampfkessels zugrunde gelegt und ist deshalb der Lieferfirma bei der Anfrage mitzuteilen.



Abb. 114.

Der nach der angegebenen Formel berechnete Kalorienbedarf für die Erwärmung eines Bades ist auch bei der Berechnung der erforderlichen Oberfläche des Heizrohres zu berücksichtigen. 1 m² Heizrohrfläche gibt bei einem Dampf von 2 atü etwa 25000 Kalorien ab. Ein Bad, welches zu seiner Erwärmung z. B. 51000 Kalorien benötigt, braucht eine Heizrohrfläche von 2,04 m².

1 m Rohr von 32 mm Durchmesser hat eine Oberfläche von ca. 0,125 m². Für die Rohroberfläche von 2,04 m² sind daher 13,5 laufende m Heizrohr erforderlich.

Über die Menge des Dampfverbrauchs bei verschiedenem Druck des Dampfes findet man genaue Angaben in der „Hütte“ oder ähnlichen Nachschlagewerken. Bei der Berechnung des Dampfverbrauches darf man nicht außer acht lassen, daß der elektrische Strom in galvanischen Bädern, insbesondere bei hohen Stromdichten, beträchtliche Wärmemengen erzeugt: die Joulesche Wärme. Deshalb muß durch die äußere Wärmezufuhr nur die Differenz zwischen der Jouleschen Wärme und der zuzuführenden Gesamtwärmemenge aufgebracht werden.

Die Gasheizung kommt nur bei Eisenwannen in Betracht. Diese werden dazu in ein Gestell einmontiert, welches einen oder mehrere sog. Industriegasbrenner trägt. Abb. 114 zeigt ein derartiges Gestell mit Wärmeschutzisolation, die aus Eisenblechwänden mit dazwischen liegender Asbestauskleidung besteht. Die eingestellte Wanne legt sich mit dem umgekaneteten Rand auf die obere Umrandung des Gestells, so daß die aufsteigende Wärme den Boden und die Wände der Wanne umgibt. Zur Fortleitung der Abgase erhält das Gestell unterhalb der oberen Kante einen Gasabzugsstutzen, der mit einer ins Freie führenden Rohrleitung verbunden

wird. Zur Vermeidung von Erdschluß wird das Gestell auf Porzellan-Isolatoren gestellt und zwischen dem Abzugsstutzen und der Abgasleitung eine Isolationsmuffe aus Asbestzement eingefügt. Die Gasbrenner moderner Bauart sind mit verschiedenen Vorrichtungen versehen, die Sicherheit dafür bieten, daß nicht durch einen falschen Handgriff nach Verlöschen der Zündflamme Gas entweichen kann. Für die verschiedenen Gasbeheizungsarten unterschiedlichen Druckes sind Spezialbrenner in Gebrauch.

Die elektrische Beheizung von galvanischen Bädern wird vorzugsweise dort eingesetzt, wo Dampf und Gas nicht vorhanden sind oder nur tagsüber zur Anwendung kommen, während der verbilligte Nachtstrom eine bequeme, sichere Beheizung während der Nachtstunden gestattet. Auch, wenn während der Nacht nicht in den Bädern gearbeitet wird, lohnt es sich, besonders im Winter, durch elektrische Beheizung das Abkühlen der Bäder und die damit verbundenen Kosten für

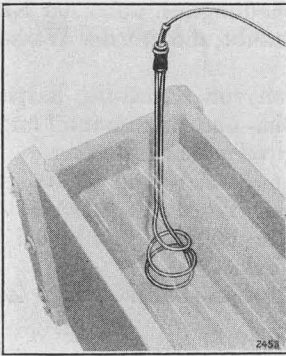


Abb. 115.

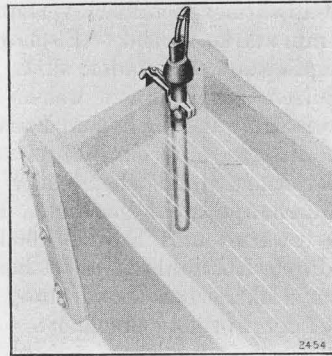


Abb. 116.

die Aufheizung sowie den Zeitverlust zu vermeiden. So sind beispielsweise die elektrischen Badwärmer in galvanischen Betrieben ein fast unentbehrliches Hilfsmittel geworden und dienen vielfach zur ständigen Beheizung galvanischer Bäder.

In der Praxis finden heute vorwiegend drei Ausführungsarten elektrischer Badwärmer Verwendung, nämlich Badwärmer mit austauschbarer Patrone, Spiralheizkörper und Röhrenheizkörper.

Der Mantel elektrischer Badwärmer besteht je nach dem Verwendungszweck aus verschiedenem Material. Für alkalische Bäder verwendet man hauptsächlich Badwärmer mit Eisenmantel, während für schwefelsaure Bäder vorwiegend solche mit Bleimantel vorgesehen werden. Für besondere Zwecke sind auch Mäntel aus V2A-Stahl, Quarzrohr und emailliertem Eisen gebräuchlich.

Bei den Spiralheizkörpern (Abb. 115) ist die Auswahl an Mantelmaterialien geringer, da diese Heizkörper elastisch sind und aus diesem Grunde in Quarzrohr und emailliertem Eisen nicht hergestellt werden können.

Die Badwärmer mit austauschbarer Patrone (Abb. 116) werden in verschiedenen Rohrlängen hergestellt. Im Innern befindet sich die Heizspirale in Form einer Patrone von 15 bis 30 cm Länge, die durch Anschrauben leicht ausgewechselt werden kann.

Der Strom darf erst dann eingeschaltet werden, wenn man die Badwärmer in die Flüssigkeit eingetaucht hat. Nach Gebrauch soll der Badwärmer solange im Bade verbleiben, bis die Heizpatrone abgekühlt ist. Selbstverständlich darf man Badwärmer nur an solche Netzspannungen anschließen, für welche die Heizpatrone

berechnet ist. Nach den bestehenden Vorschriften sollen Badwärmer geerdet sein und werden deshalb von den Fachfirmen der Einfachheit wegen mit Schukosteckern geliefert. Besitzt das vorhandene Stromnetz keinen Erdleiter, so kann ein Erdungsdraht aus Kupfer an die Schukosteckdose angeschlossen werden. Da der Mantel des Badwärmers bei längerem Gebrauch Salzkristalle ansetzt, so reinigt man ihn am besten wöchentlich einmal mit einer Kratzbürste, weil die Heizspirale sonst durch lokale Überhitzung durchbrennen kann. Manchmal kann man auch beobachten, daß das Bedienungspersonal beim Hineinlangen in die mittels Badwärmer erwärmten Bäder elektrische Schläge erhält. Dies ist dadurch verursacht, daß infolge der Temperaturschwankungen feuchte Luft in das Innere der Badwärmer gelangt, wo sich der Wasserdampf kondensiert und in die Isolation der Heizpatrone eindringt. Beim Wiedereinschalten des Stromes entsteht dann ein leichter Körperschluß, wodurch der Mantel besonders bei Drehstrom mit dem geerdeten Nulleiter unter Strom steht. Um diesem Übelstand abzuhelpen, sind die Feststellklammern mit dem Badwärmer metallisch verbunden; an die Erdungsschraube der Klammern werden 2 mm starke verzinkte Eisendrähte angeschraubt, die mit der Wasserleitung oder Dampfleitung verbunden sind.

Für Beizen und Brennen, welche aus Gemischen von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bestehen, sind Badwärmer mit Blei- und Eisenmantel ungeeignet. Für solche Zwecke muß ein Mantel aus Quarzrohr vorgesehen werden.

Zur Bereitung von kochendem Wasser im Dauerbetrieb sind elektrische Badwärmer überhaupt nicht geeignet. Ein Badwärmer von z. B. 800 Watt Stromaufnahme erwärmt in 1 Stunde 100 l Badflüssigkeit um ca. 5–6°, wobei Wärmeverluste durch Abstrahlung nicht berücksichtigt sind.

Die zur elektrischen Erwärmung eines galvanischen Bades nötige Zeit wird nach folgender Formel berechnet:

$$t = \frac{l \cdot \Delta t \cdot s}{864 \cdot \text{kW} \cdot \eta}, \quad (48)$$

wobei t = Zeit in Stunden,

l = Literzahl des Bades,

Δt = Temperaturerhöhung in Grad Celsius,

s = spezifisches Gewicht der Lösung,

kW = Kilowatt,

η = Wirkungsgrad

bedeutet. Die spezifische Wärme der Badflüssigkeit und der Ausstrahlungsverlust durch Badoberfläche und Wannenrand ist hierbei unberücksichtigt.

Während die Badwärmer der beiden beschriebenen Bauarten von oben in das Bad hineingesteckt werden (Abb. 117), benutzt man für größere Bäder aus Eisenblech für direkte und indirekte Beheizung Röhrenheizkörper. Im Innern sind diese Heizkörper ähnlich gebaut, wie die mit auswechselbaren Patronen. Die Heizspirale füllt jedoch fast die gesamte Länge des Schutzrohres aus. Diese Heizkörper werden knapp über dem Boden der Wanne waagrecht eingebaut (Abb. 118). Die Schutzrohre tragen am offenen Ende Sechskantmutter mit Gewinde. Die Öffnungen in der Wannenwandung werden mit angeschweißten Rohrmuffen versehen, in welchen die Heizkörper dicht verschraubt werden. Ist ein Heizkörper defekt, so kann er ohne Mühe aus dem Schutzrohr entfernt und durch einen neuen ersetzt werden, ohne daß eine Entleerung des Badbehälters nötig ist. Auch die Röhrenheizkörper werden in verschiedenen Größen und Leistungen hergestellt. Sie sind für Reihenschaltung sowohl für Wechsel- und Drehstrom als auch für Gleichstrom gebräuchlich. Der keramische Körper trägt nicht nur die Heizspirale, sondern auch ein

Drahtnetz, welches an Erde anzuschließen ist. Dadurch kann niemals bei defekter Heizspirale ein Körperschluß auftreten; die vorgeschalteten Sicherungsorgane sorgen für sofortige Ausschaltung des Stromes.

Zur Erzielung festhaltender, gleichmäßiger und dichter Metallniederschläge sind nicht nur Stromdichte und Badkonzentration genau einzuhalten, sondern auch eine konstante Badtemperatur erforderlich. Es gibt nun die verschiedensten Apparate und Einrichtungen zur Regelung der Temperatur in galvanischen Bädern, wovon die gebräuchlichsten herausgegriffen werden. Da fast überall in galvanischen Betrieben Starkstrom zur Verfügung steht, kommen auch elektrische Regelorgane zur Anwendung. Wird die Badflüssigkeit durch Dampf mit einer

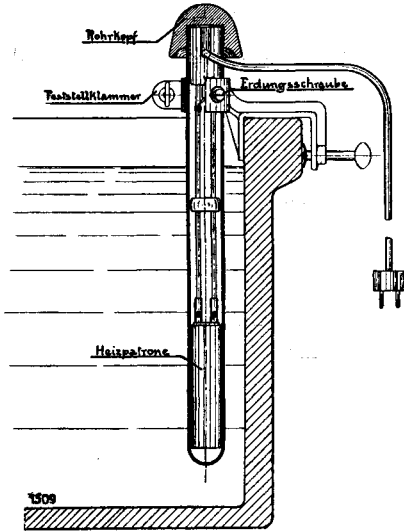


Abb. 117.

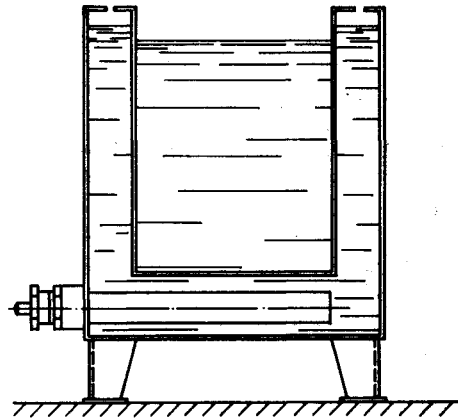


Abb. 118.

Rohrschlange beheizt, dann wird ein Magnet- oder Motorventil eingeschaltet, welches von einem in das Bad eingehängten Thermostaten betätigt wird. Der Eintauchschacht des Thermostaten erhält ein Glasrohr mit Ölfüllung zum Temperatur-Ausgleich, weil er sonst von der Badflüssigkeit, mag es Säure oder Alkali sein, angegriffen wird. Anstatt des Thermostaten, welcher auf die verlangte Badtemperatur eingestellt wird, aber keine Ableseskala hat, verwendet man auch Kontaktthermometer. Diese Instrumente bestehen aus einer Glasröhre mit zwei übereinanderliegenden in Celsius geeichten Temperaturskalen. Während die untere als Quecksilberthermometer ausgebildet ist, enthält die obere auf der ganzen Länge eine fest eingeschmolzene Schraubspindel mit Mutter und Metallfaden. Das obere Ende der Schraubspindel ist als glatter Schaft ausgebildet und metallisch gelagert. Vom Lager führt, ebenso wie von der Quecksilbersäule, ein feiner Draht nach außen an zwei Kontakte, welche in Verbindung mit einem Vertix-Schütz stehen. Ein kleiner Hufeisenmagnet, auf ein Isolierstück außerhalb der Glasröhre am oberen Ende des Schraubspindelschafes gesteckt und um die eigene Achse gedreht, bewirkt eine Drehung der Schraubenspindel und damit ein Verschieben der Mutter nach oben oder unten. Soll z. B. eine Abschaltung eines Magnet- oder Motorventils bei 55° und damit eine Abstellung des Dampfes erfolgen, dann läßt man den Metallfaden an der Mutter durch Drehung der Spindel mittels Magnet auf der unteren

Temperaturskala bis 55° herabgleiten. Dehnt nun die Temperatur im Bade das Quecksilber im Thermometer soweit aus, daß 55° erreicht werden, so wird durch Berührung des Quecksilberfadens mit dem Metallfaden der Stromkreis geschlossen, das Vertix-Schütz unterbricht den Stromkreis zum Dampfventil und dieses schließt wiederum die Dampfzufuhr.

Ähnlich arbeitet der Mechanismus bei Gasheizung (Abbildung 119). Hier wird in die Gasleitung vor den Gasbrenner ein elektrisches Gas-Relais eingeschaltet, welches mit einem Vertix-Schütz elektrisch verbunden ist. Ein Kontaktthermometer bewirkt auch hier die genaue Einhaltung der Badtemperatur, betätigt das Gasrelais und damit ein Schließen oder Öffnen der Gasflammen. Ein Junkers-Gasschalter sichert gleichzeitig die Gaszufuhr und regelt die Zündflamme. Bei elektrischer Beheizung von Badflüssigkeiten mit Röhren-Heizkörpern ist die Schaltung genau die gleiche wie bei der Gasbeheizung, nur werden anstatt eines Gasrelais die Röhrenheizkörper angeschlossen (Abbildung 120).

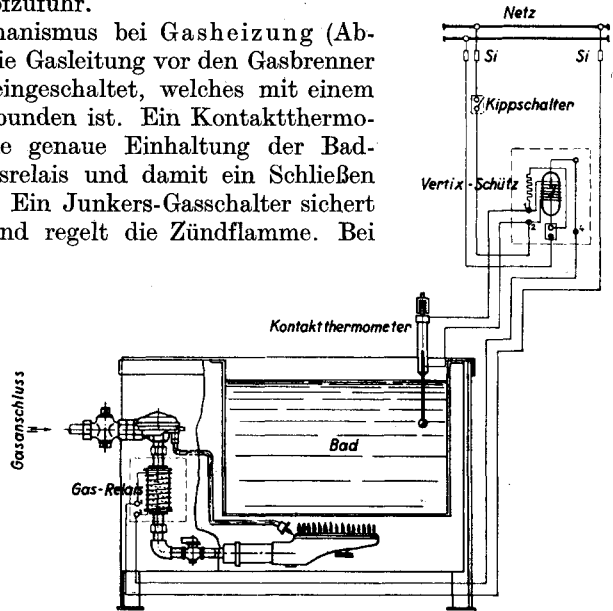


Abb. 119.

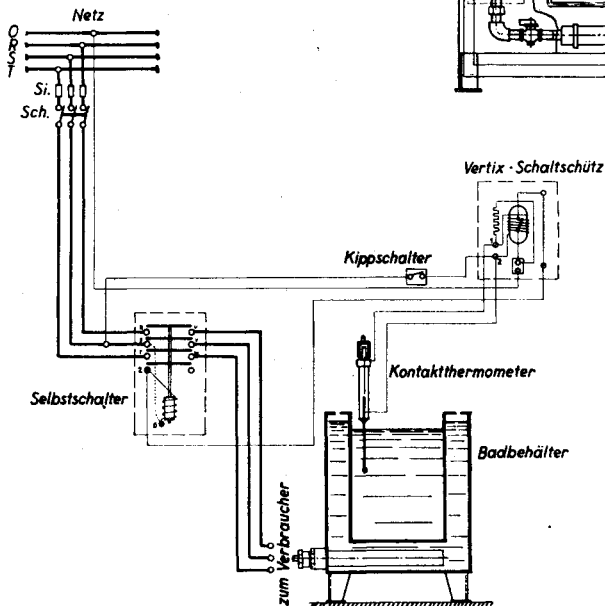


Abb. 120.

Viele Betriebe arbeiten nur am Tage mit Dampf; infolgedessen muß während der Nacht eine Zusatzheizung mittels elektrischer Röhrenheizkörper vorgesehen werden.

Für diese Kombination wird, wie aus Abb. 121 ersichtlich, ein einpoliger Umschalter eingebaut, der von Hand betätigt wird und nach Beendigung der Tagesarbeit den Dampf abschaltet und die elektrische Beheizung einschaltet.

In Sonderfällen, wo die Gefahr besteht, daß trotz

Abschalten der Heizquelle infolge der Jouleschen Wärme beim Stromdurchgang durch das Bad eine weitere Temperaturerhöhung sich nicht vermeiden läßt, noch dazu, wo zur Erzielung sehr starker Niederschläge ununterbrochen Tag und Nacht im Bade gearbeitet wird, muß automatisch eine Flüssigkeitskühlung eingeschaltet werden. Infolgedessen wird in das Bad eine Kühlschlange eingebaut, durch welche

kaltes Leitungswasser fließt, welches durch ein elektrisches Magnet- oder Motor-ventil reguliert wird (Abb. 122). In diesem Falle betätigt ein in die Badflüssigkeit eingehängter Thermostat mit Minimal- und Maximalkontakt ein Differentialrelais, welches einerseits mit dem elektrischen Schaltorgan für Beheizung, andererseits mit dem für Kühlung verbunden ist. Bei Erreichung der gewünschten Badtemperatur schaltet der Thermostat das Beheizungsventil aus und das Kühlwasserventil ein. Die Differenz zwischen Heiz- und Kühltemperatur kann beliebig eingestellt werden.

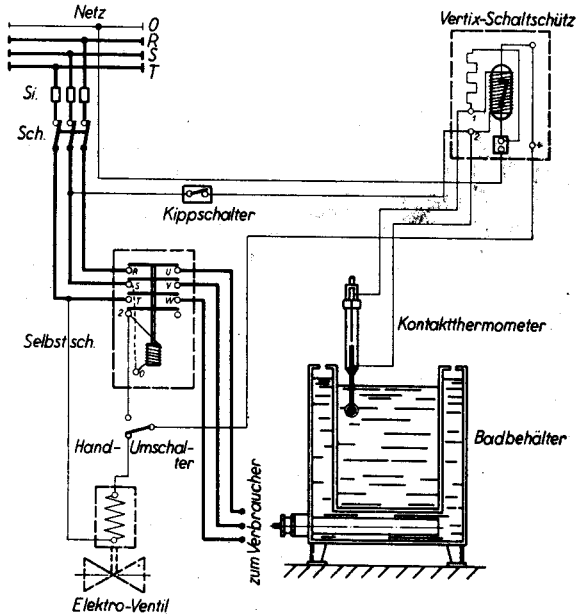


Abb. 121.

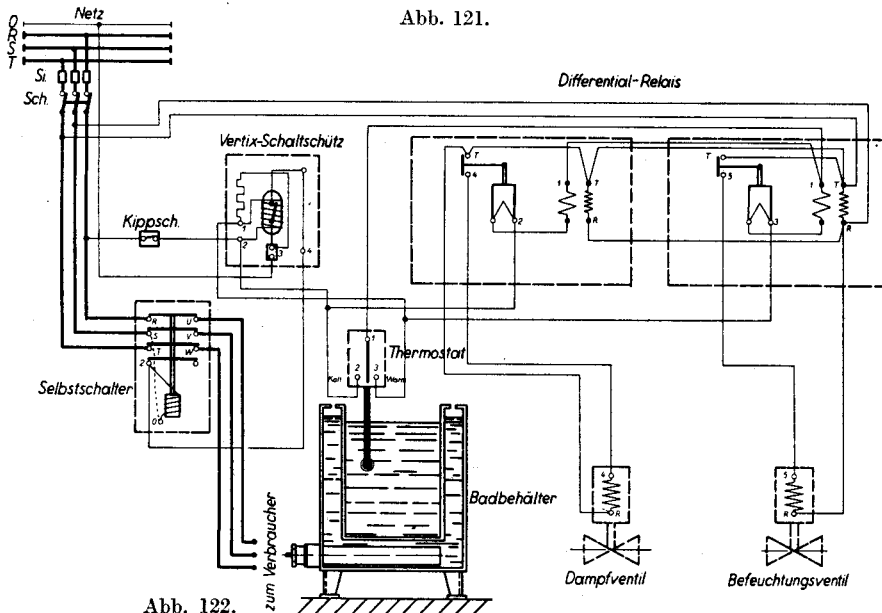


Abb. 122.

3. Entlüftungs-Einrichtungen für galvanische Bäder.

Stark alkalische und stark saure Badflüssigkeiten entwickeln bei den galvanischen Prozessen teils schon in kaltem, teils erst in erwärmtem Zustande bei Anwendung hoher Stromdichten gesundheitsschädliche Badnebel oder auch Gase, die mitunter sogar bei schäumender Badoberfläche zu Knallgas-Explosionen Anlaß geben. Besonders der z. B. bei elektrolytischen Entfettungsbädern kathodisch in größerer Menge entwickelte Wasserstoff bildet mit dem Luftsauerstoff ein explosives Gas, welches sich im Badschaum ansammelt und bei Funkenbildung entzündet und explodiert. Es ist niemals ganz zu vermeiden, daß bei Abnahme der gewöhnlich an Drähten hängenden Waren ein Öffnungsfunken auftritt, welcher die Explosion auslöst. Auch die beim

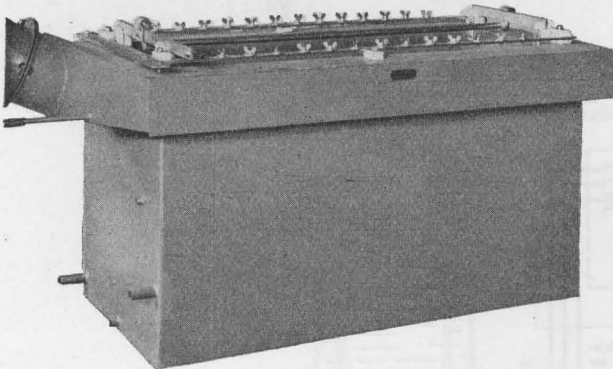


Abb. 123.

Arbeiten an erwärmten cyanidischen Bädern auftretenden Dünste sind überaus schädlich für die Atmungsorgane und müssen sofort am Entstehungsort beseitigt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines rings um die Wanne führenden Absaugrahmens (Abb. 123), welcher an der Innenseite durchgehende und verstellbare Schlitzte enthält. Die Schlitzte befinden sich an der Unter-

direkt oberhalb des Wannenrandes, so daß die von der Badoberfläche aufsteigenden Dämpfe und Dünste sofort durch die Schlitzte im Absaugrahmen entweichen können. Ein stark wirkender Exhaustor, an den Saugstutzen des Absaugrahmens angeschlossen, sorgt für die restlose Entfernung. Oberhalb des Absaugrahmens befinden sich die Waren- und Anodenstangen, so daß auch diese und vor allem die Kontaktstellen für Waren und Anoden von etwa durch starke Gasentwicklung mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen nicht verunreinigt werden können.

Außer den oben erwähnten aufsetzbaren Absaugrahmen, welche je nach Art des Bades aus Eisen, Blei, Aluminium, imprägniertem Holz u. dgl. bestehen können, werden auch vielfach bei Eisenbehältern die Rahmen in Kanalforn außen an die Behälter geschweißt und die Behälterwandung unterhalb der Oberkante mit Schlitzlöchern versehen. Auf diese Weise bilden Wanne und Absaugkanal ein einheitliches Ganzes. Der Absaugkanal kann auch, z. B. bei Entfettungs- und Glanzzinkbädern, wo eine Oberflächenreinigung und Abschäumen durch Umpumpen der Badlösung erfolgen muß, gleichzeitig als Ablaufkanal für überlaufende Badflüssigkeit dienen (Abb. 124). Eine weitere Ausführungsform stellt der einseitig ausgebildete, über eine Längsseite des Badbehälters geführte, aufsetzbare runde Absaugkanal mit schnabelförmiger Schlitzöffnung dar (Abb. 125), ein sog. Saugfänger, welcher entweder aus den obengenannten Materialien oder aus Kunststoff besteht. Dieser Kanal wird hauptsächlich bei nicht schädlichen, aber stark dunstenden Bädern, heißen Laugen und Heißwasser verwendet und kann noch nachträglich an bereits bestehende Anlagen ohne große Umänderungskosten angebaut werden. Sehr vorteilhaft sind die an den Rahmen und Kanälen angebrachten Reinigungs-

sierten Badsalzen möglich, und es wird eine Beeinträchtigung der Absaugwirkung durch Rohrverengung verhindert.

Besonders bei der Verchromung ist eine einwandfrei funktionierende Absaugungseinrichtung unbedingt erforderlich, weil sich neben dem metallischen Chrom an der Kathode gasförmiger Wasserstoff und an der Anode gasförmiger Sauerstoff bildet. Die Gase entweichen aus der Badlösung in Form kleinster Bläschen mit großer Gewalt und reißen Chrombadlösung als Sprühnebel mit sich fort. Diese feinverteilten Badnebel sind gesundheits-schädlich, da sie die Nasenschleimhäute und Atmungsorgane stark angreifen. Die Entfernung der Chrombadnebel nach den gewerbe-polizeilichen Vorschriften wird auf dem Wege der Absaugung durch einen Exhaustor vorgenommen. Die durch die Schlitze eines Absaugrahmens abgesaugten Badnebel werden jedoch erst in einem zylindrisch ausgebildeten Chromabscheider in spiralförmige Drehung versetzt bei gleichzeitiger Geschwindigkeitsverminderung des Luftstromes. Dadurch werden die schweren Flüssigkeitströpfchen nach außen geschleudert, wo sie sich an einem senkrecht stehenden Prallblechstreifen an der Wandung des Abscheiders sammeln und als Kondensat nach der tiefsten Stelle des zylindrischen Gefäßes ablaufen. Dort werden sie in einer angehängten Blechflasche gesammelt oder durch eine dünne Rohrleitung in das Chrombad zurückgeführt.

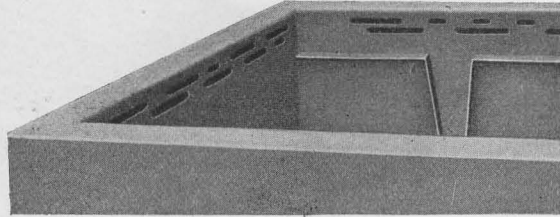


Abb. 124.

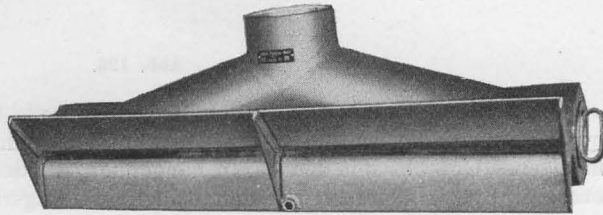


Abb. 125.

4. Leitungsarmaturen.

Zur Stromübertragung der in ein galvanisches Bad einzuhängenden Anoden und Waren werden auf dem Wannenrand passende Leitungsstangen, Schienen oder spezielle Vorrichtungen nebst den metallischen Verbindungen untereinander angeordnet, die allgemein Leitungsarmaturen genannt werden. Eine Leitungsarmatur in ganz einfacher Ausführung, wie in Abb. 126 gezeigt, besteht aus 3 Längsstangen mit einer Querverbindung und den erforderlichen Anschluß- und Verbindungsklemmen. Dieses ist daher eine dreiteilige Leitungsarmatur. Gewöhnlich werden die 3 Längsstangen aus gleichem Material in gleicher Länge hergestellt und die Querverbindung aus demselben Material mit 2 Klemmen an die äußeren Längsstangen angeschraubt. An die mittlere, die Kathoden- oder Warenstange, wird an Drähten einzeln oder in mehreren Stücken oder an geeigneten Gestellen oder Gehängen die zu galvanisierende Ware angehängt und mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Die beiden äußeren Längsstangen tragen die Anoden an Streifen, Drähten oder Haltern und heißen daher Anodenstangen. Sie sind durch die Querstange metallisch verbunden.

Eine fünfteilige Armatur besteht aus zwei Waren- und drei Anodenstangen. Je nach der Form und Sperrigkeit und dem täglichen Durchsatz wird man die eine

oder andere Ausführung wählen. In manchen Fällen, wo man flache Teile wie Bleche o. dgl. galvanisieren will, wird man die Leitungsarmatur noch mehrteiliger gestalten oder auch in Queranordnung legen, so daß sämtliche Leitungsstangen parallel zur Stirnseite des Badbehälters liegen.

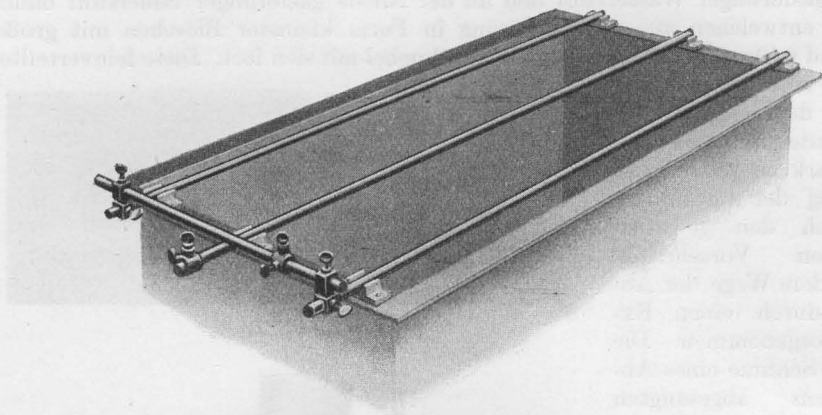


Abb. 126.

Abb. 127 zeigt eine Einrichtung für Galvanoplastik, bei welcher die Leitungsarmatur neunteilig ist und sowohl Anoden- als auch Kathodenstangen nur durch ihr eigenes Gewicht mit den daran hängenden Anoden bzw. Kathoden mittels aufsetzbarer Spezialklappen auf den beiden in Längsrichtung liegenden Zuleitungs-

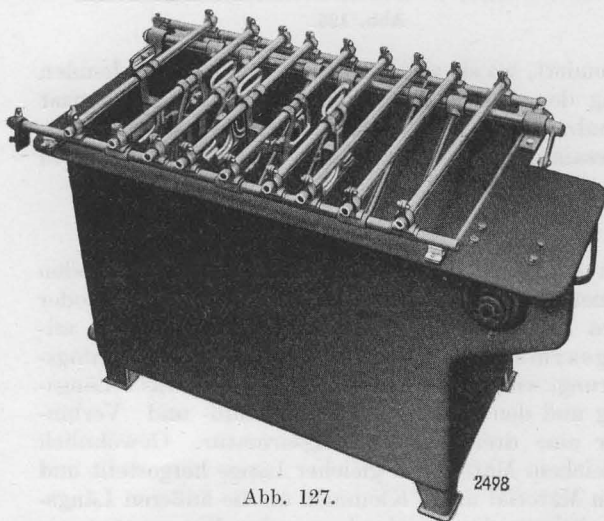


Abb. 127.

stangen aufliegen, also verschiebbar angeordnet sind. Eine der beiden Spezialklappen auf jeder Anoden- bzw. Warenstange ist dabei abwechselnd mit einer Isolierauflage versehen, weil sonst jede auf beiden Seiten metallisch aufliegende Stange beide Pole verbinden und Kurzschluß hervorrufen würde.

Bei Chrombädern (Abb. 123, S. 170) ist die mittlere Warenstange ebenfalls verschiebbar angeordnet, weil man dadurch sperrige Teile, welche breiter als die Entfernung zwischen den Elektroden sind, in das Bad bringen kann. Während der

Verchromung wird die bewegliche Warenstange durch Schrauben festgeklammert.

Aus den mannigfachen Ausführungsarten der Leitungsarmaturen und Gestänge seien noch die federnden Klemmkontakte herausgegriffen. Besonders bei halbautomatisch arbeitenden Anlagen, wo die einzelnen ruhenden Bäder, wie beispielsweise bei der Stoßstangengalvanisierung, in einer Reihe aufgestellt und nur von den Stirnseiten bedient werden, werden die aus Flachkupferschienen bestehenden hochkantgestellten Warenstangen außerhalb der Bäder mit Waren vollbeschickt und

dann mit Hilfe einer elektrischen Laufkatze in federnde Klemmkontakte eingelassen.

Es würde zu weit führen, hier alle Sonderausführungen von Leitungsarmaturen zu erwähnen, weshalb nur noch gesagt werden muß, daß als Leitungsmaterial Kupfer, Messing, Aluminium und Magnesium Verwendung finden, und zwar als Rund- oder Flachmaterial. Drei- und fünfteilige Armaturen für geringe Stromstärken auf ruhenden Bädern werden gewöhnlich in Rundmaterial ausgeführt. Der Querschnitt richtet sich nach der im vollbesetzten Bade erforderlichen Höchststromstärke, wobei für je 1 A 1 mm² Querschnitt zu rechnen ist. Meistens wird man jedoch aus Festigkeitsgründen einen noch stärkeren Querschnitt wählen, weil sich sonst infolge des Anodengewichtes oder zu schwerer Waren der errechnete Stangenquerschnitt, besonders bei Verwendung von Rundmaterial, durchbiegt. Bei längeren Badbehältern kann man als mittlere Unterstützung der Leitungsarmatur einen Querriegel aufsetzen, falls nicht als Ware lange Stangen oder sonstige Teile, welche beinahe so lang wie der Behälter sind, darin galvanisiert werden sollen. Aus Gründen der Metallersparnis werden auch Rohre aus Kupfer oder Messing verwendet, welche sich gewöhnlich noch weniger durchbiegen als Vollmaterial. Aluminium und Magnesium finden als Leitungsmaterial hauptsächlich in Aluminium- und Magnesium-Oxydationsbädern oder auch in Entwicklungsbädern Anwendung. Eisen und Zink scheiden vollständig aus wegen der geringen Leitfähigkeit und der Korrosionsgefahr.

5. Anordnung der Anoden und Waren im Bade.

Die Form der zu behandelnden Gegenstände und die Art des Verfahrens sind ausschlaggebend für die Anordnung der Anoden und Warenteile.

Flache oder voluminöse, kleine oder große Teile bestimmen die Elektrodenentfernung und die Zahl der Warenreihen, die man zwischen zwei Anodenreihen einhängen kann. Wichtig ist ferner, ob der Metallniederschlag einseitig oder allseitig aufgetragen werden soll.

Für den Fall der allseitigen Plattierung wird gewöhnlich nur eine Reihe Waren zwischen zwei Reihen Anoden auf einer dreiteiligen Leitungsarmatur angeordnet. Eine Ausnahme bildet das Arbeiten in stark streuenden Bädern z. B. bei der Versilberung von Schmuckwaren, wie Ketten u. dgl., sowie bei der Vergoldung derselben im heißen Bade, wo ganze Bündel von Kleinteilen zu gleicher Zeit vergoldet werden, die man auf zwei und mehr Warenstangen zwischen zwei Anodenstangen hängen kann.

Im allgemeinen hängt man Plattenanoden senkrecht ins Bad an ein oder zwei Aufhängedrähten oder -streifen aus gleichem Material oder einem solchen, welches sich im Bade nicht anodisch löst, und zwar aneinandergereiht mit geringem Abstand voneinander auf Anodenstangen, die längs über den Behälter gelegt sind. Doch wird in besonderen Fällen, z. B. in der Kupfergalvanoplastik, mit zur Längsrichtung quer gestellten Anoden- und Warenreihen gearbeitet (Abb. 127). Während bei einer dreiteiligen Armatur die Anoden nur einseitig arbeiten, nützen sich die mittleren Anoden bei einer fünfteiligen Armatur, weil sie dabei nach beiden Seiten das Metall abgeben, doppelt so schnell ab.

Es ist leicht verständlich, daß eine gleichmäßige Niederschlagsverteilung niemals stattfinden kann, wenn zwei Reihen Waren zwischen zwei Anodenreihen hängen, weil die den Anoden zugekehrte Seite der Objekte einen stärkeren Niederschlag erhält als die entgegengesetzte, von der zweiten Warenreihe verdeckte Fläche. Aus diesem Grunde wird man möglichst die Gegenstände so einhängen, daß der Ab-

stand zwischen Anode und Ware überall gleich ist, weil der elektrische Strom sich durch die Flüssigkeit von der Anode zur Ware den kürzesten Weg sucht, der den geringsten Widerstand bietet.

6. Einhängetechnik und Aufhängegestelle.

Von besonderer Bedeutung für eine wirtschaftliche Arbeitsweise und größtmögliche Ausnutzung galvanischer Bäder ist die Technik des Einhängens und der Herstellung von Einhängegestellen. Um einen tadellosen Niederschlag zu erzielen, ist neben richtig geregelten Stromverhältnissen und richtiger Badtemperatur der innige Kontakt zwischen der äußeren Stromleitung und den im Elektrolyt hängenden Objekten eine unbedingte Voraussetzung.

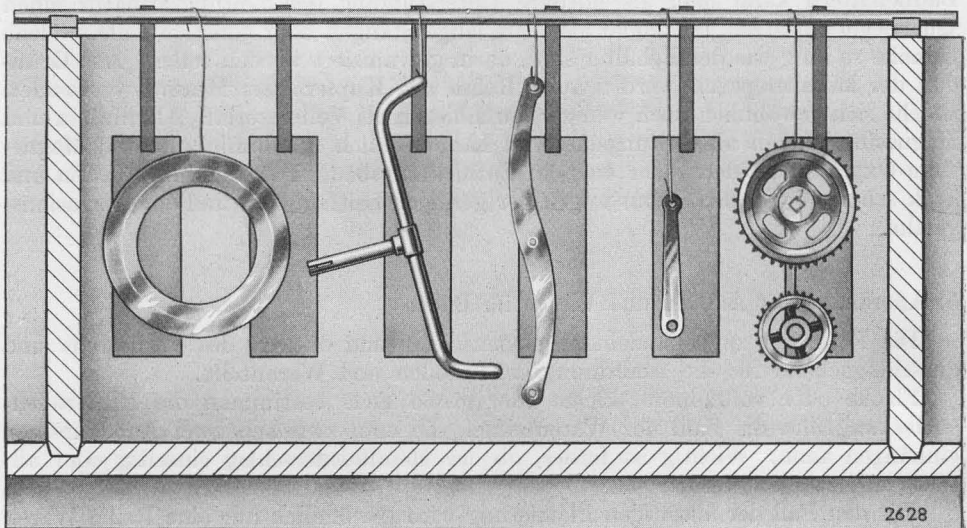


Abb. 128.

Die einfachste Art, die zu galvanisierenden Waren in die Bäder einzubringen, besteht in dem Anbinden oder Auffädeln an Kupfer- oder Messingdraht, und zwar von solcher Stärke, daß weder eine nennenswerte Erwärmung oberhalb der Badoberfläche und dadurch bedingter Spannungsabfall, noch eine Oxydation des Drahtes an der Befestigungsstelle der Warenstange auftritt.

Die Drahtaufhängung zeigt Abb. 128 in einem Längsschnitt durch ein ruhendes Bad. Begreiflicherweise wird sich an den Stellen, wo der Einhängedraht am Objekt fest anliegt, kein Niederschlag ansetzen können; man ändert daher während der Galvanisierung öfters die Lage des Drahtes, um an der freigelegten Stelle einen Niederschlag zu ermöglichen, oder man befestigt den Draht an metallblanken Stellen, die keinen Niederschlag erhalten sollen. Auf keinen Fall darf aber das Objekt oder der Einhängedraht mit der Anode oder der Anodenstange in Berührung kommen, sonst entsteht ein „Kurzschluß“, wobei der Draht ausglüht und wegschmilzt, so daß die Ware auf den Boden der Wanne fällt. Bestehen die Gegenstände aus einem Material, welches durch die Badlösung angegriffen wird, so kann unter Umständen die Ware oder die Badflüssigkeit unbrauchbar werden. Ist der Badbehälter recht tief, und bestehen die Gegenstände aus Nichteisenmetall, dann ist das Herausholen mit einem Magnet nicht möglich, auch in dem Falle sehr er-

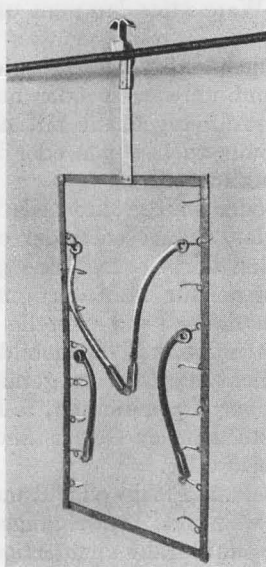


Abb. 129.

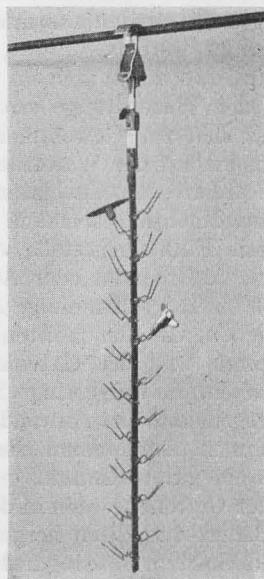


Abb. 130.

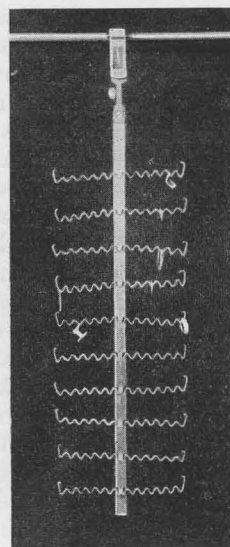


Abb. 131.

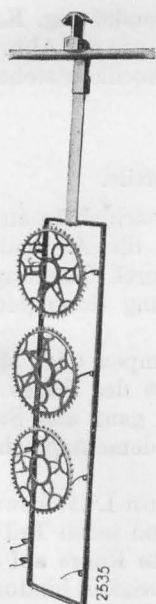


Abb. 132.

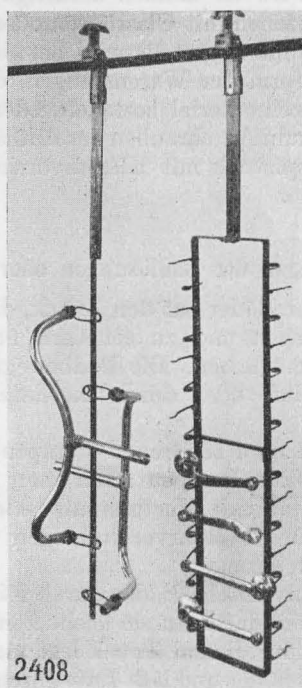


Abb. 133.

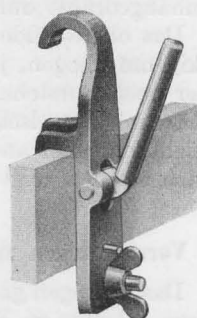


Abb. 134.

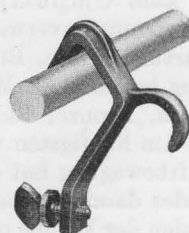


Abb. 135.

schwert, wo auf dem Wannenboden Holzroste oder ein Schlangensystem für die Beheizung oder Badbewegung liegt. Jedenfalls muß die Ware stets langsam und vorsichtig in das Bad eingehängt werden.

Man Sorge auch stets dafür, daß die Waren an den angehängten Stellen guten Kontakt und der Draht an der Warenstange stromleitend umwickelt oder aufgehängt wird. Man mache es sich zur Gewohnheit, den Aufhängedraht mit der Ware im Moment des Einhängens auf der Warenstange etwas zu bewegen oder im Bade zu schütteln, um etwa anhaftende Gasblasen zu entfernen.

Viele der oben geschilderten Nachteile bestehen nicht oder sind größtenteils zu vermeiden, wenn man passende Einhängestelle verwendet, welche entweder ein festes Anhängen, Anklemmen, Aufspannen oder Aufstecken der Gegenstände gestatten. Die Abbildungen 129 bis 133 sollen einige Anregungen für die Anfertigung passender Einhängestelle geben. In den meisten Fällen müssen die Gestelle je nach der Form der Gegenstände und der Galvanisierart individuell ausgebildet werden. Bei Galvanisierungsarten, die nur geringe Stromdichten erfordern, genügt ein Anhängen an Haken, dagegen muß bei Anwendung hoher Stromdichten, z. B. beim Verchromen, ein Aufspannen, Anklemmen oder Aufstecken der Gegenstände vorgenommen werden, damit ein guter Kontakt gewährleistet ist.

Die Hauptstromschienen der Gestelle werden in der Regel aus Flach- oder Rundkupfer oder, für alkalische Bäder, aus Eisen hergestellt, während Abzweigungen, Klemmen oder Federn aus federhartem Messingdraht oder Stahldraht anzufertigen sind. Diejenigen Stellen an den Aufhängestellen, die keinen Kontakt vermitteln, jedoch ebenfalls ins Bad eintauchen, deckt man zur Vermeidung unnötigen Metallansatzes mit Lack ab oder läßt sie mit einer Weich- oder Hartgummi-Umkleidung versehen. Für den gleichen Zweck können derartige Gestelle emailliert oder die Einhängedrähte durch Überziehen mit Glasröhren oder Glasperlen isoliert werden.

Das obere Ende eines Aufhängestells wird entweder hakenförmig oder rechteckig umgebogen, je nach Form der Warenstangen, die hauptsächlich aus Rund- oder hochkantstehendem Flachmaterial bestehen, oder man verwendet sog. Kopfstücke mit Flügelschrauben zum Anschrauben der Aufhängestelle, wie aus Abb. 134 ersichtlich. Ein anderes Kopfstück mit Klemmvorrichtung für hochkantstehende Flachschienen zeigt Abb. 135.

7. Vorrichtungen zum Bewegen der Badlösungen oder der Warenteile.

Das Bewegen galvanischer Bäder hat den Zweck, die Elektrolytschichten an der Ware ständig zu durchmischen und zu erneuern und dadurch die Anwendung höherer Stromdichten zu ermöglichen. Die Badbewegung kann durch Umpumpen, durch Einblasen von Preßluft oder durch mechanische Rührung durchgeführt werden.

Zum Umpumpen kann man rotierende Pumpen, Kolbenpumpen oder Membranpumpen verwenden. Diese Pumpen kann man je nach Art des Bades aus Hartblei, Eisen, Bronze, Metall mit Hartgummi-umkleidung oder ganz aus Steinzeug bauen. Als Material für die Rohrverbindungen wählt man dementsprechend Eisen, Bronze, Blei oder Steinzeug.

Am häufigsten werden galvanische Bäder durch Einblasen von Luft bewegt. Luftbewegung hat den Vorteil, daß man sie leicht kontrollieren und jeden Teil des Bades damit erfassen kann. Zu diesem Zweck legt man perforierte Rohre auf den Boden der Wanne oder etwas höher und läßt Luft durch die Badflüssigkeit hindurchperlen, und zwar möglichst nicht direkt unter der Warenstange. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Nickelniederschläge bei intensiver Luftumspülung spröde werden.

Diese Methode kann man natürlich nur in solchen Bädern verwenden, deren Natur die Zufuhr von Luft gestattet, d. h. deren Metallsalze oder Leitsalze durch den Luftsauerstoff nicht verändert werden. Selbst bei sauren Kupferbädern hat man beobachtet, daß bei Luftbewegung Schwefelsäure verbraucht und Kupfersulfat gebildet wird. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das Kupfer die Neigung hat, in einwertiger Form in Lösung zu gehen; die gelösten Kupfer-(1)-ionen werden dann durch den Luftsauerstoff in die zweiwertige Form übergeführt. Bei Metallen wie Zink und Blei ergab Luftbewegung deutlich schlechtere Niederschläge. Bei Nickel hat sie sich in einzelnen Fällen, z. B. bei der Nickelgalvanoplastik, als günstig erwiesen, während in gewöhnlichen Nickelbädern, wie bereits erwähnt, wiederholt Nachteile beobachtet wurden. In cyanidischen Bädern bewirkt Luftbewegung eine Erhöhung des Carbonatgehaltes durch Oxydation der Cyanide und durch Absorption von Kohlendioxyd.

Abb. 136 zeigt ein Druckluftgebläse mit Umlaufschmierung und Motorantrieb für den in Frage kommenden Zweck. Auf dem Gebläse befindet sich der Windkessel mit Öffnungen für den Anschluß der Ansaugleitung und der Druckleitung. Auf der Druckseite des Windkessels ist ein Ölabscheider eingebaut, der gleiche Raum dient als Behälter für das Öl der automatischen Umlaufschmierung. Ein angebauter Luftfilter reinigt die angesaugte Luft von Schmutz- und Staubeilchen. Der Windkessel trägt das Sicherheitsventil, das gleichzeitig zur Druckregelung dient; zuviel geförderte Luftmengen, die an den Arbeitsstellen nicht abgenommen werden können, strömen durch das Ventil in die Ansaugleitung zurück. Die Aufstellung eines Druckluftgebläses kann dann unterbleiben, wenn eine Druckluftleitung schon vorhanden ist. Ebenso ist es einleuchtend, daß ein Druckluftgebläse mehrere Bäder zugleich bedienen kann. Zwischen Druckluftleitung und den einzelnen Luftschlangen der galvanischen Bäder wird noch ein Abscheider eingebaut, der feinen Öldunst aus dem Druckluftgebläse beseitigt. Da das Einblasen von Luft auch bei höher liegenden Luftschlangen etwas Badschlamm in Bewegung bringt, sollte bei jedem Lufteinblasen auch gleichzeitig Filterung vorgesehen werden.

Bemerkenswert ist, daß Luftbewegung wie auch jede andere Bewegung des Bades die Streufähigkeit der Elektrolyte beträchtlich herabzusetzen vermag. Besonders in Nickelbädern konnte diese Tatsache wiederholt beobachtet werden. Bei Vernicklung von Damentaschenbügeln z. B. streute ein Bad, welches vorher zufriedenstellend gearbeitet hatte, nach Betätigung der Lufteinblasevorrichtung plötzlich nicht mehr in die Tiefe der Bügel.

Nach amerikanischen Vorschlägen kann man zwischen Anoden und Kathoden Rahmen oder Stangen mit Hilfe eines Exzenters in der Lösung auf und ab bewegen. Werden zwei oder mehr Kathodenreihen in einem Bade angeordnet, so pflegt man

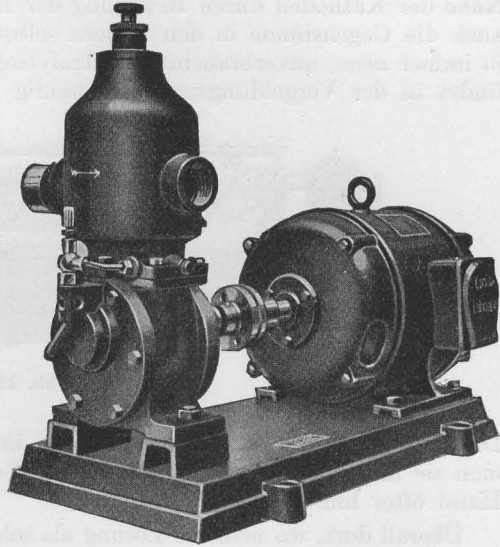


Abb. 136.

die Auf- und Abwärtsbewegung der Stangen oder Rahmen so durchzuführen, daß der Exzenter nicht gleichzeitig alle Rahmen hebt oder senkt, sondern zyklisch fortschreitet. Der Rahmen wird in der Minute 30–35mal gehoben. In diesem Zusammenhang ist eine im Teil III näher beschriebene Badbewegungsvorrichtung für ein Kupfergalvanoplastikbad zur Herstellung von Klischees zu erwähnen, bei welcher der Austausch der Lösungsschichten durch die Auf- und Abbewegung von Stäben bewirkt wird.

Ebenso wie man den Austausch verarmter Lösungsschichten in unmittelbarer Nähe der Kathoden durch Bewegung der Badflüssigkeit bewerkstelligt, kann man auch die Gegenstände in den Bädern selbst bewegen oder rotieren lassen, um sie in immer neue, unverbrauchte Elektrolytschichten zu bringen. Diese Arbeitsweise findet in der Vergoldungsindustrie häufig Verwendung, wo die Gegenstände auf

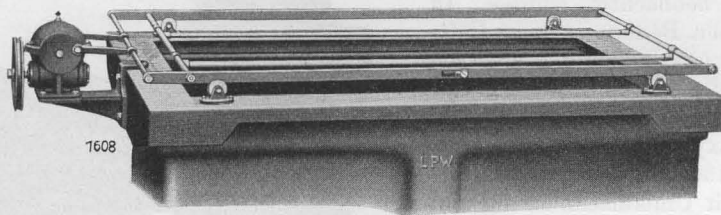


Abb. 137.

Drähten aufgereiht nur einige Sekunden in das Goldbad getaucht werden, indem man sie mit dem Einhängedraht an die Warenstangen bringt und den Draht von Hand öfter hin und her bewegt.

Überall dort, wo man die Lösung als solche nicht bewegen will, bewegt man im Interesse der Gleichmäßigkeit des Niederschlages die Ware. Diese Methode wird häufig bei der Versilberung angewendet. Abb. 137 zeigt eine solche maschinelle Bewegungsvorrichtung des ganzen Rahmens mit allen Kathodenstangen in einem Silberbad mittels Exzenterantrieb, wodurch die Warenstangen mit den daran aufgehängten Waren in langsamem Tempo im Bade hin und her bewegt werden. Meist werden solche Vorrichtungen von einer gemeinsamen Welle aus betrieben; die Konstruktion ist so ausgebildet, daß man jedes einzelne Bad für sich ausschalten kann, wenn man z. B. das eine oder andere Bad zum Zwecke der Entnahme der fertig plattierten Warenstücke stillsetzen muß. Die Bewegungsvorrichtung wird zweckmäßigerweise durch einen besonderen Getriebemotor mit Schneckenrad und Schnecke an der Hauptwelle des Antriebes betrieben, um unabhängig zu sein und jeden Riemenzug auszuschalten.

Die Bewegung der Ware statt des Bades hat den Vorteil, daß der Badschlamm weniger leicht aufgerührt wird.

Eine kontinuierliche Weiterbewegung der Ware erfolgt in Wanderbädern, Ringbädern und Vollautomaten.

8. Filtereinrichtungen für galvanische Bäder.

Über die Notwendigkeit der Reinhaltung der Badlösung wird bei Besprechung der allgemeinen Richtlinien für die Behandlung galvanischer Bäder gesprochen. An dieser Stelle sollen lediglich die dazu zur Verfügung stehenden maschinellen Einrichtungen behandelt werden.

a) **Das Filtern mit Pumpe und stationärem Filtergefäß.** Zur kontinuierlichen Filterung eines Bades bzw. zur Filterung verschiedener Bäder gleicher Art bedient man sich des Filterns mit Pumpe und feststehendem Filtergefäß, wie es aus Abb. 138 ersichtlich ist. Das Filtergefäß wird möglichst zentral zwischen den zu filternden Bädern aufgestellt. Die zum Betrieb dienende Pumpe ist dicht daneben angeordnet,

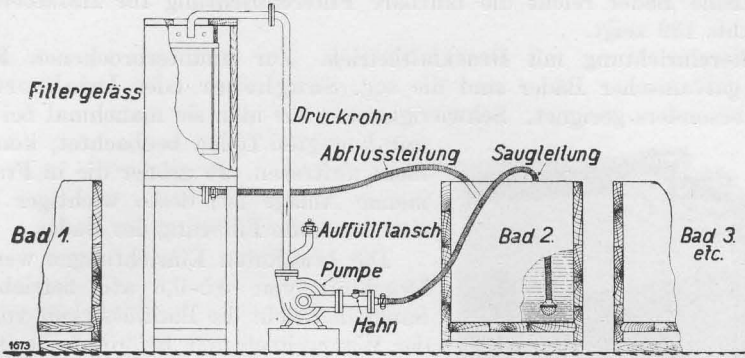


Abb. 138.

um die Rohrleitung zwischen Pumpe und Filtergefäß so kurz wie möglich zu halten. Für das Absaugen der Badflüssigkeit und für die Rückleitung des gereinigten Bades in die Wanne dienen Spiralschläuche von etwa je 3 m Länge, die durch Giersberg-Verschlüsse gekuppelt werden können. Die Pumpe drückt die Badflüssigkeit in

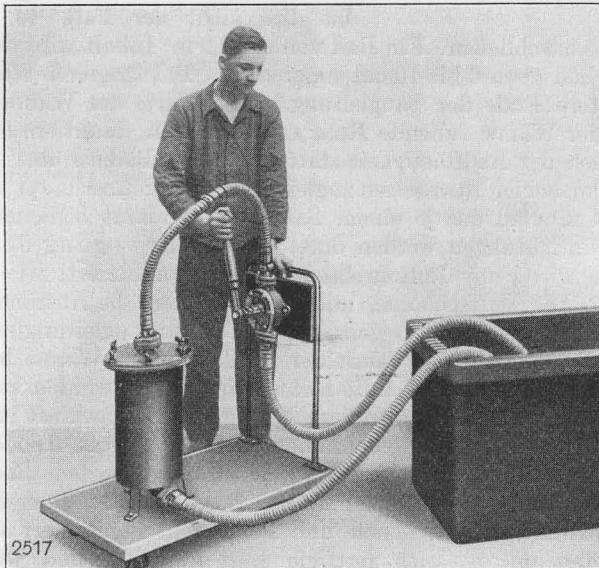


Abb. 139.

das hochgestellte Filtergefäß. Der Rücklauf des klaren Bades geschieht selbsttätig. Durch einfaches Überhängen der Schlauchleitungen in ein anderes Bad können zahlreiche Bäder gleicher Art mit derselben Einrichtung nach und nach gefiltert werden. Durch Kuppeln einer beliebigen Anzahl von Einheitsschläuchen läßt sich

die Schlauchleitung so verlegen, daß auch weiter entfernte Bäder mit der gleichen Einrichtung gefiltert werden können. Das Absaugen der Badflüssigkeit geschieht am besten durch einen Saugkorb aus stark vernickeltem Messing oder Hartblei mit Nickelsieb, um das Anziehen größerer im Bade befindlicher Anodenreste und anderer fester Körper zu verhindern.

Für kleine Bäder reicht die fahrbare Filtereinrichtung für Handbetrieb aus, wie sie Abb. 139 zeigt.

b) Filtereinrichtung mit Druckluftbetrieb. Zur ununterbrochenen Kreislauf-
filterung galvanischer Bäder sind die sog. Saugheber oder Injektoreinrich-
tungen besonders geeignet. Schwierigkeiten, wie man sie manchmal bei Pumpen

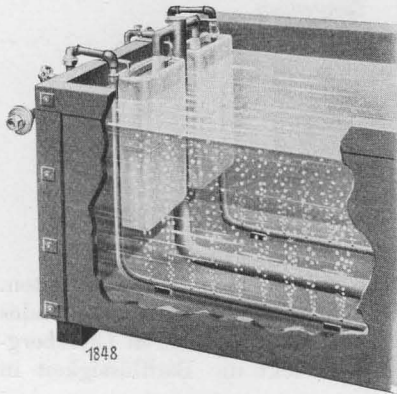


Abb. 140.

mit bewegten Teilen beobachtet, können hier nicht auftreten. Je größer die in Frage kommende Anlage ist, desto wichtiger erscheint eine dauernde Filterung des Bades.

Die erwähnten Einrichtungen werden mit Druckluft von 0,5–0,6 atü betrieben. Der Saugheber zieht die Badflüssigkeit vom Boden der Wanne hoch und befördert sie in das am Bade oder im Bade selbst hängende Filtergefäß, welches für Nickelbäder am besten mit Wollflanell bezogen ist; die klare schlammfreie Flüssigkeit läuft von selbst in die Wanne zurück.

Abb. 140 zeigt eine derartige Einrichtung, wobei eine Druckluftleitung vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so muß man ein

Druckluftgebläse anschließen. Ein Bad von etwa 2 m³ Inhalt wird durch eine solche Einrichtung täglich etwa 6 bis 10mal umgewälzt. Bei längeren Wannen empfiehlt es sich, das untere Ende der Saugleitung bis zur Mitte der Wanne zu führen und das am Boden der Wanne ruhende Rohr zu perforieren, damit ein möglichst gleichmäßiges Absaugen der Badflüssigkeit stattfindet. Bei Bädern über 2 m Länge wird man möglichst an beiden Stirnseiten zugleich filtrieren; überhaupt sollte man nicht mehr als etwa 1 m³ Bad mit je einem Saugheber-Apparat bedienen.

Diese Filtereinrichtungen werden dort, wo eine Bewegung der Badflüssigkeit gewünscht wird, mit Lufteinblaseleitungen kombiniert, wie dies Abb. 140 veranschaulicht. Die Luftschlange, mit 1-mm-Löchern in Abständen von 50 mm voneinander versehen, wird im Gegensatz zur Filteransaugleitung etwa 10 cm über dem Wannenboden angebracht, damit der am Boden der Wanne befindliche Badschlamm durch die eingeblasene Luft nicht aufgewirbelt werden kann.

Wenn man solche Einrichtungen zum Bewegen mit Druckluft in Bäder einlegt, so empfiehlt es sich, die Anoden einzuhüllen, damit der grobe Anodenschlamm, der von den Injektoren nicht hochgezogen werden kann, aus dem Bade ferngehalten wird. In diesem Zusammenhang ist noch das E. P. 458 218¹⁾ zu erwähnen, welches Filtersäcke beschreibt, die aus Tuch und Pergament kombiniert sind. Man darf solchen Apparaten nur wirklich fettfreie Luft zuführen und wird deshalb am besten hinter dem Kompressor Luftreiniger einbauen, d. h. kleine Filtervorrichtungen, welche die in der Druckluft etwa enthaltenen mitgerissenen Fett- oder festen Bestandteile zurückhalten. Die in den Bädern verlegten Rohrschlangen müssen mit Regulier- und Absperrhähnen versehen sein; die Druckluft für die

¹⁾ v. 21. 2. 1936; Ch. Bannister Cook.

Injektoren ist so einzustellen, daß der Flüssigkeitsstrahl in gleichmäßig ruhigem Tempo in die Filterkästen läuft. Keinesfalls darf so viel und so starke Druckluft zugeführt werden, daß die Badflüssigkeit zerstäubt. Es empfiehlt sich, die Enden der Injektoren unter den Badspiegel zu führen, damit ein Zerstäuben des Bades und damit eine Belästigung des Bedienungspersonals nicht stattfinden kann. Um aber den Zulauf der Badflüssigkeit in die Filterkästen dennoch beobachten zu können, lassen sich Schaugläser in Form von Glasrohren an die Auslaufleitung der für Nickelbäder meist aus Blei bestehenden Injektoren einbauen.

Dampfinjektoren sind nicht geeignet, weil sie die Lösung verdünnen. Sämtliche Rohrzuleitungen müssen mit Isolermuffen versehen sein, damit nicht vagabundierende Ströme von einem Bad in das andere gelangen können.

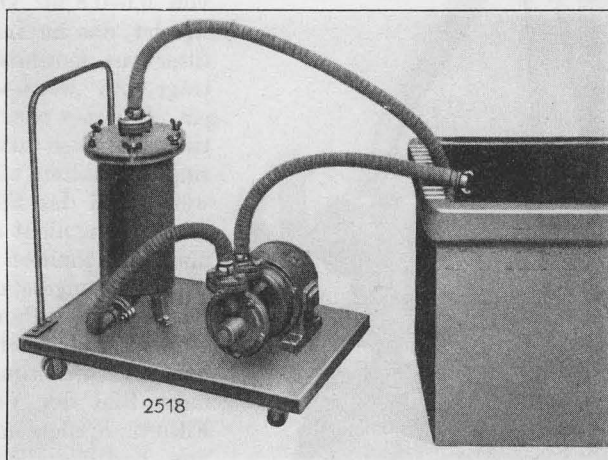


Abb. 141.

c) **Fahrbare Filtereinrichtungen mit Motorbetrieb.** Diese Einrichtungen, welche Abb. 141 veranschaulicht, werden sehr vielseitig angewendet und haben sich im In- und Ausland schon seit vielen Jahren bestens bewährt. Das Ansaugen der zu filternden Badflüssigkeit erfolgt mittels einer selbstansaugenden Kreiselpumpe durch einen Spiralgummischlauch. Im Innern des Filtergefäßes befinden sich aufeinandergesetzte poröse Filterringe, über welche ein Filz- oder Asbestzylinder gestülpt wird, der als Vorfilter dient. Die unreine Badflüssigkeit wird von innen her angesaugt, so daß sich die größeren Schwebeteilchen auf der Außenseite des Filtereinsatzes absetzen. Der Filtereinsatz ist auswechselbar und kann nach Öffnen des Filtergefäßes leicht herausgehoben und gereinigt werden.

Die gereinigte Badflüssigkeit wird man nach Möglichkeit in einem besonderen Badbehälter auffangen; bei Kreislauffilterung erfolgt die Reinigung eines stark verunreinigten Bades nur langsam.

Die mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile der Filtereinrichtung bestehen aus säure- bzw. alkalifestem Material, so daß kein chemischer Angriff durch cyanidische oder saure Badflüssigkeit (Chrombäder ausgenommen) stattfinden kann.

Als Baustoff für Pumpen kommt für Säuren säurefeste Bronze, Hartblei oder Kunststoff zur Verwendung, während für Alkalien Eisen in Frage kommt. Auch

eine säurefeste Silicium-Eisen-Legierung hat sich als Baustoff für selbstansaugende Pumpen gut eingeführt, ebenso wie im Innern mit Hartgummi ausgekleidete Schleuderpumpen gut geeignet sind.

d) **Filtereinrichtungen mit Motorbetrieb für Großanlagen.** In Großbetrieben, welche mit halb- und vollautomatischen Anlagen arbeiten, muß ganz besonders auf eine peinlich saubere Badflüssigkeit Wert gelegt werden. Die in Abb. 141 gezeigte kleine fahrbare Filtereinrichtung hat eine zu kleine Filteroberfläche, würde also in kürzester Zeit unbrauchbar werden. Aus diesem Grunde verwendet man

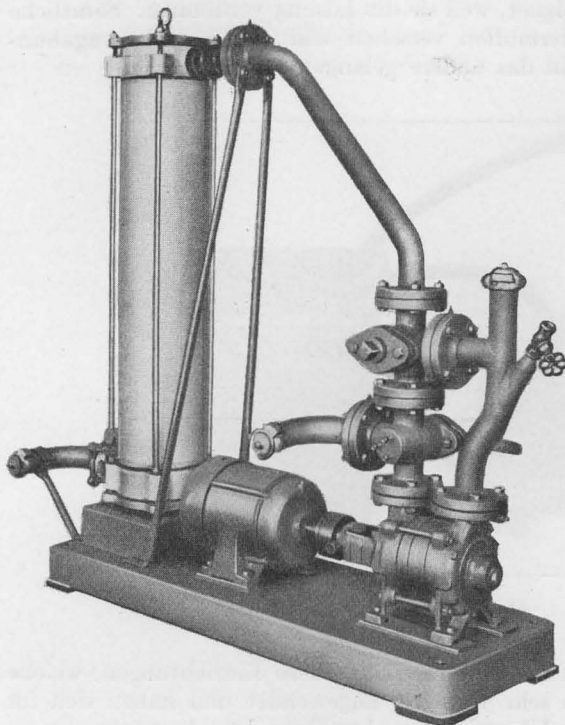


Abb. 142.

in neuester Zeit für Großanlagen ausschließlich Filtereinrichtungen, wie sie Abb. 142 zeigt. Als Neuerung wird ein Porzellanfilter von 0,6–0,8 m² Oberfläche verwendet, das im Innern ein Feinfilter aus keramischem Material trägt, um welches als Vorfilter ein Asbest- oder Glasgewebetuch gewickelt und mit Gummiringen gehalten wird. Normalerweise wird das Filter nach Verschmutzung nicht auseinandergenommen, sondern man spült es in entgegengesetzter Richtung mit Hilfe der Pumpe oder auch ohne diese durch Wasser aus einer Wasserleitung ab. Das genaue Bild des Vorganges beim Filtern, Spülen und Umpumpen von Badflüssigkeit ohne Filter ist aus Abb. 143 ersichtlich. Die Filtereinrichtung in Abb. 142 ist vornehmlich für Nickelbäder vorgesehen. Sämtliche Rohrleitungen und Absperrhähne sind dabei aus Hartblei hergestellt, während die Pumpe aus Bronze besteht

und selbstansaugend ist. Der keramische Filterzylinder (aus braunem Material) eignet sich nur für Säuren, während für Alkalien ein anderes schwarzes Bindemittel zur Herstellung des keramischen porösen Materials verwendet wird, wobei das Rohrsystem und die Pumpe aus Eisen bestehen können. Auch diese Gesamteinrichtung läßt sich durch Aufsetzen auf einen Wagen fahrbar machen. Einer selbstansaugenden Pumpe darf keinesfalls verschmutzte Flüssigkeit, die auch Anodengriß enthalten kann, zugeführt werden, weil dann die Zellenräder im Innern der Pumpe zerstört werden. Um diesem vorzubeugen, wird ein Saugkorb vorgeschaltet, welcher mit doppelten Sieben allerfeinster Perforierung versehen ist. Der Vorteil der hier beschriebenen Konstruktion ist der, daß man in der Saugleitung keinen Saugkorb braucht, um feste Bodenschlamm- und Anodenteilchen der Pumpe fernzuhalten, weil die ganzen Badverunreinigungen zuerst in das Filter hereingezogen werden, von wo sie durch Umkehrung der Strömungsrichtung bei total verschmutztem Filter wieder ausgespült werden.

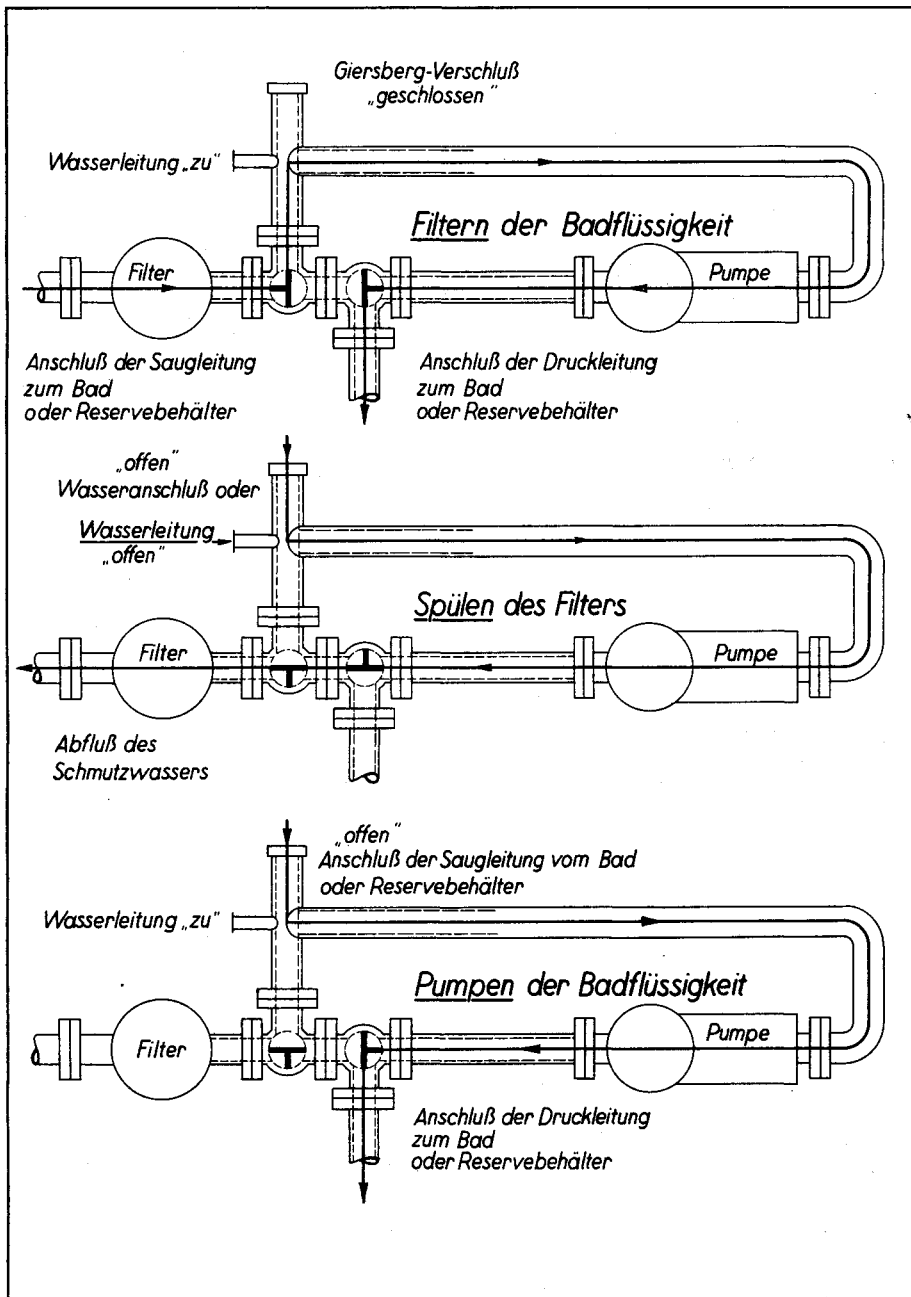


Abb. 143.

II. Vorrichtungen zum Galvanisieren von Massenartikeln.

1. Galvanisiersiebe.

Größere Mengen von kleinen Massenartikeln in ruhenden Bädern zu galvanisieren, wobei jedes einzelne Teil mit einem dünnen Draht umschlungen und so reihenweise aufgefädelt werden müßte, wäre viel zu zeitraubend und kostspielig. Außerdem wäre es auch infolge der Form mancher Gegenstände gar nicht ausführbar, denn man kann z. B. Nägel oder glatte kleine Stifte u. dgl. niemals so befestigen, daß nicht der größte Teil beim Einhängen auf den Boden des Badgefäßes fallen würde. Für derartige Artikel sowie solche Kleinteile, welche mit feinstem

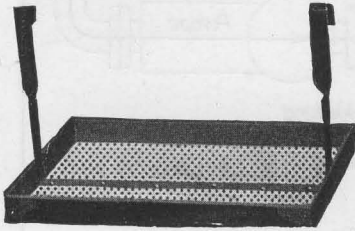


Abb. 144.

Gewinde versehen sind oder ganz dünne Wandungen haben, sind die Galvanisiersiebe die geeignetsten stromleitenden Vorrichtungen. Diese Siebe (Abb. 144) können aus Drahtgewebe oder perforiertem dünnen Blech mit seitlichem Rand gegen das Herausfallen der Gegenstände oder besser noch aus einem perforierten Nichtleiter, z. B. Celluloid oder Kunststoff, bestehen. In diesem Falle ist der Boden innen galvanisch verkupfert, um als Stromzuführung dienen zu können. Ein dünnes Kupferband wird als Strom-

leitung längs über die leitende Oberfläche des Siebes gelegt und angelötet oder verlötet. Seitlich hochgezogen und mit Anhängern versehen, bildet es gleichzeitig die Halte- und Kontaktvorrichtung auf der Warenstange. Man kann in diesen Sieben sehr gut arbeiten; für manche Teile, wie z. B. Nähnadeln oder Stecknadeln, sind sie sogar fast unentbehrlich. Man darf natürlich nicht mehr als eine dünne Schicht Ware auflegen, weil sonst eine Überdeckung den Strom nicht bis ins Innere leiten und dann ein guter Teil der Gegenstände einen mißfarbigen oder gar keinen Niederschlag erhalten würde.

Gegenüber den aus Nichtmetall bestehenden Sieben oder Körbchen besitzen die ganz aus Metall hergestellten den Nachteil, daß die Außenseite ebenfalls Strom erhält, wodurch nach kurzer Zeit das niedergeschlagene Metall so stark anwächst, daß diese Fläche als Stromblende wirkt und ins Innere fast kein Niederschlag gelangt.

2. Glockenapparate.

Wo kleinere Mengen Massenartikel, wie Schraubchen, Muttern, Ringe, Knopfteile usw., für die sich die Aufstellung größerer Apparate nicht lohnt, zur Galvanisierung vorliegen, ist der kleine Tischglockenapparat mit einem Fassungsvermögen von höchstens 10 Litern Badflüssigkeit unentbehrlich. Er eignet sich für alle Galvanisierungsarten und ersetzt die im Vergleich dazu umständliche und ungleichmäßige Siebgalvanisierung. Der Aufbau eines derartigen Apparates ist aus Abb. 145 zu ersehen, die ein Ausführungsbeispiel von vielen zeigt. Die Glocke besteht aus Celluloid oder gummiertem Eisenblech. In neuerer Zeit haben sich auch die für größere Apparate längst bekannten Steinzeugglocken für die Tischglockenapparate eingeführt. Die Glocke ist abnehmbar und ruht auf einem kräftigen Eisenfuß, der die Kathodenzuleitung darstellt. Der Antrieb kann entweder durch Riemenübertragung oder durch einen angebauten Elektromotor vorgenommen werden.

Die erforderliche Badflüssigkeit kann mit der Glocke aus einem vorhandenen ruhenden Bade entnommen werden und wird nach der Galvanisierung in das Bad zurückgegossen. Manche Bäder werden für Massengalvanisierung anders zusammen-

gesetzt als für die Bearbeitung in ruhenden Bädern. In diesem Falle stellt man in der Nähe jeder Glocke ein Vorratsgefäß auf, welches mindestens den vierfachen Glockeninhalt aufnehmen kann.

Die Ware in der Glocke erhält kathodischen Kontakt durch Kontaktbänder oder am Boden eingelassene Knöpfe oder durch einen Kathodenstromleitungsstab, der am Anodenhalter angebracht ist. Die Anode wird an einen Stab angenietet, der mit einer Klemme am Anodenhalter verstellbar befestigt ist.

Eine besondere Ausführung für die Heißvergoldung zeigt Abb. 146. Die Glocke besteht aus Eisen und ist im Innern alkalibeständig emailliert. In einem eben solchen perforierten Eiseneinsatz liegt die zu vergoldende Ware, z. B. Karabinerhaken, Federringe, Schlüsselringe, Schließen für Armbänder, Münzen usw. Die Beheizung durch Gas besorgt der U-förmig gebogene Gasbrenner.

Größere Apparate mit einem Fassungsvermögen von 25–50 Liter (Abb. 147) werden in der Praxis in großem Umfange verwendet. Für gewisse Artikel eignen sich Glocken besser als Trommeln, so daß man bei größerem Durchsatz eine Anzahl großer Glocken nebeneinander betreibt.

Auf einem gußeisernen Gestell ist die Glocke an einem Teller mit Zapfen angeschraubt. Sie wird durch Kegelradantrieb und Riemenscheibe oder durch einen angebauten Getriebemotor in Drehung versetzt. Ein unterhalb des Tellers angebrachter Schleifring vermittelt den Strom vom Anschluß der Zuleitung über eine Schleifbürste zur Glocke und durch die in den Boden der Glocke eingelassenen Kontaktknöpfe zur Ware. Der am Eisengestell angeschraubte Anodenständer trägt



Abb. 145.



Abb. 146.



Abb. 147.

an einer isolierten Querstange die verstellbare Anodenstange mit der am Ende angeschraubten Anode.

Während des Betriebes steht die Glocke schräg. Zum Entleeren kann sie durch Handradbedienung einer Schnecke über ein Schneckenradsegment gekippt werden.

Das Glockenmaterial hängt von der Art der Badlösung und der anzuwendenden Badtemperatur ab. Zur Wahl stehen auch hier Steinzeug, mit Hartgummi ausgekleidetes Eisenblech, Celluloid oder Holz.

Holzglocken eignen sich für schwere scharfkantige Teile, die in Steinzeugglocken die Glasur zerstören würden. Da sich aber Holz mit Elektrolyt vollsaugt, sind Holzglocken für Betriebe, in denen verschiedenartige Badlösungen in einer Glocke verwendet werden sollen, ungeeignet. Leichter als Steinzeug und Holz sind Celluloidglocken, aber für stark alkalische Bäder nicht geeignet, weil die Badlösung Celluloid angreift. Für diese Bäder sind wiederum mit Hartgummi ausgekleidete Eisenblechglocken besser.

In der offenen, schrägstehenden Galvanisierglocke ist eine bequeme Überwachung des Galvanisierungsprozesses möglich im Gegensatz zu den später erwähnten Trommelapparaten. Da Glockenapparate einen verhältnismäßig geringen Badinhalt haben und sich kleine Elektrolytmengen zu rasch in der Zusammensetzung verändern, ist es notwendig — wie schon bei den Tischglockenapparaten angeführt —, einen Reservebehälter aufzustellen, der die drei- bis fünffache Menge Elektrolyt aufnehmen kann. Zum bequemen Anfüllen der Glocke wird man am Vorratsgefäß eine Flügelpumpe anbringen, welche durch einen Gummischlauch die Lösung in die Glocke pumpt. Unterhalb des Glockenapparates stellt man ein kleineres Auffanggefäß aus Steinzeug oder Eisen, je nach Art der Badlösung, auf und legt auf dieses ein Sieb, in welches dann die galvanisierte Ware nebst der verbrauchten Badflüssigkeit nach Herunterkippen des Apparates geschüttet wird. Je nach Größe des Auffanggefäßes gießt oder pumpt man die gebrauchte Lösung in den Vorratsbehälter zurück. Dort kühlt sie sich beim Vermischen mit der Vorratslösung ab, wird gewissermaßen aufgefrischt — d. h. der Verbrauch an wichtigen Bestandteilen verteilt sich auf die gesamte Vorratsmenge — und steht dann wieder als frischer Elektrolyt zur Verfügung.

Auch diese größeren Glockenapparate werden für Riemenantrieb oder elektromotorischen Antrieb hergestellt. Das Heben und Senken der Glocken geschieht durch Handkurbel über eine Schneckenradübersetzung, kann aber auch auf elektrischem Wege durch einen rechts- und linkslaufenden Drehstrom-Motor mit Wendschutz und Druckknopfbetätigung erfolgen.

Die Drehzahl der Glocken soll in den Grenzen von 6–12 U/min gehalten werden, weil eine zu schnelle Drehung einen erhöhten Verschleiß der Glockenwandung zur Folge hat. Außerdem würde eine unnötig starke Reibung der Gegenstände untereinander und damit ein Zerkratzen oder gegenseitiges Schlagen eintreten. Eine zu geringe Drehzahl wiederum bewirkt, daß die Gegenstände nicht gleichmäßig galvanisiert werden, wobei gleichzeitig die Glanzwirkung durch zu geringe Reibung der Teile untereinander verringert wird.

Hat ein Betrieb eine größere Anzahl Glockenapparate und werden diese für die gleiche Galvanisierungsart verwendet, so wird man zur bequemen Hantierung und zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit eine Einrichtung wählen, wie sie in Abb. 148 gezeigt wird. Die Apparate stehen dabei in einer oder mehreren Reihen erhöht auf Betonsockeln und lassen ihren Inhalt bei heruntergekurbelter Glocke in Siebe fließen, welche die Ware auffangen. Die Badflüssigkeit fließt durch Rohrleitungen, die im Boden verlegt sind, in ein tiefliegendes Vorratsgefäß, wo sie gesammelt und regeneriert wird. Aus diesem Gefäß führt eine Saugleitung zu einer auf dem Boden

des Galvanisiererraumes stehenden selbstansaugenden Kreispumpe, welche die abgesetzte Flüssigkeit durch ein daneben stehendes Filter preßt und in ein hochgestelltes kleineres Sammelgefäß drückt. Dieses Gefäß faßt etwa den 3- bis 4fachen Inhalt einer Glocke und wird stets gefüllt gehalten, um auch gleichzeitig 3–4 Glockenapparate füllen zu können. Ein Schwimmerschalter reguliert den Flüssigkeitsspiegel in diesem Gefäß und schaltet automatisch den Pumpenmotor ein und aus. Zur Sicherung ist noch am hochgestellten Gefäß ein Überlauf angebracht. Von dort führt eine Rohrleitung mit Absperrventil und Schlauch zu jedem Apparat. Auf

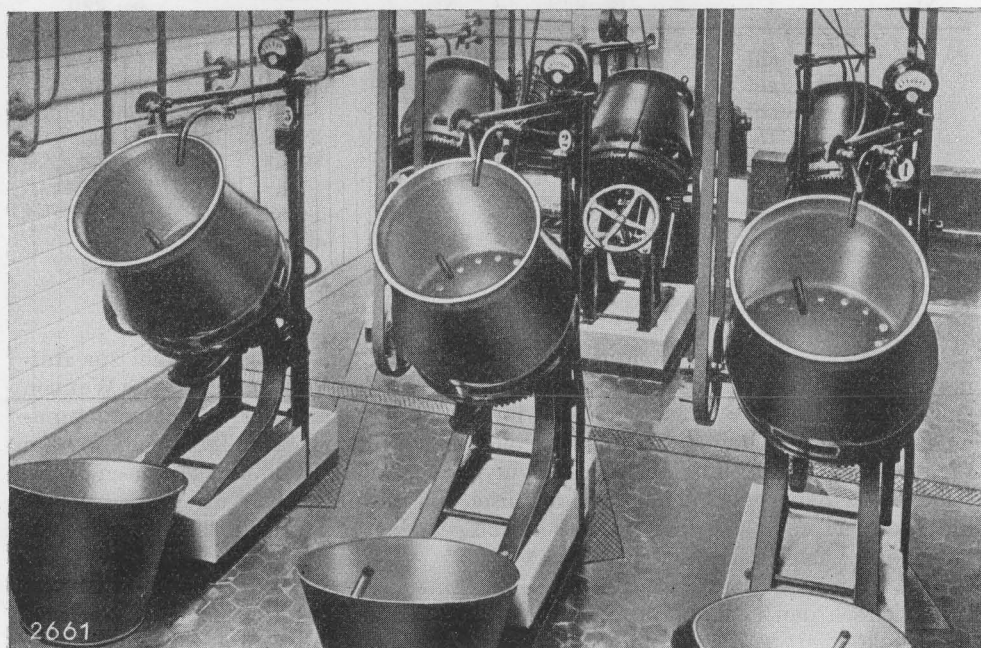


Abb. 148.

diese Weise ist eine praktische und leicht bedienbare Hantierung möglich, und es steht jederzeit ein reiner, in der Zusammensetzung stets gleichbleibender Elektrolyt zur Verfügung, der außerdem im tiefliegenden Vorratsgefäß leicht regenerierbar ist und je nach Erfordernis dort durch Einbau von Rohrschlangen gekühlt oder erwärmt werden kann.

Der Strombedarf der Glockenapparate hängt von der Größe des Glockeninhalts, der Entfernung der Anode von der Ware, dem Widerstand und der Art des Bades ab und beträgt 8–12 V; dabei schwankt die Stromstärke zwischen 40 und 150 A, für die kleineren Tischglockenapparate 10–30 A bei 6–10 V.

3. Trommelapparate.

Im Gegensatz zu den Glockenapparaten, welche nur eine beschränkte Menge von Material aufnehmen, werden Trommelapparate bis zu einem Fassungsvermögen von 60 kg gebaut. Man unterscheidet dabei Apparate mit $\frac{1}{3}$ und ganz eintauchender Trommel.

In der Beschreibung der verschiedenen Massengalvanisierungsapparate ist die Beschickungsmenge meist in Liter angegeben. Diese läßt sich leicht auf kg umrechnen, indem man das Gewicht von 1 l bzw. 1000 cm³ der betreffenden Waren feststellt. Dieses Gewicht wird als Füll- oder Schüttgewicht bezeichnet. In der folgenden Tabelle ist das ungefähre Füllgewicht verschiedener kleiner Massenartikel angegeben, die in Abb. 149 gezeigt sind.

Artikel Nr.	Werkstoff	Füllgewicht ca. kg/l	Artikel Nr.	Werkstoff	Füllgewicht ca. kg/l
1	Stahl	2,393	11	Stahl	2,140
2	Stahl	2,700	12	Messing	2,073
3	Stahl	1,000	13	Stahl	0,800
4	Stahl	1,500	14	Stahl	2,300
5	Stahl	2,800	15	Stahl	1,163
6	Stahl	1,975	16	Stahl	1,710
7	Stahl	1,865	17	Stahl	0,623
8	Stahl	2,950	18	Stahl	1,580
9	Stahl	1,745	19	Stahl	1,330
10	Messing	0,650			

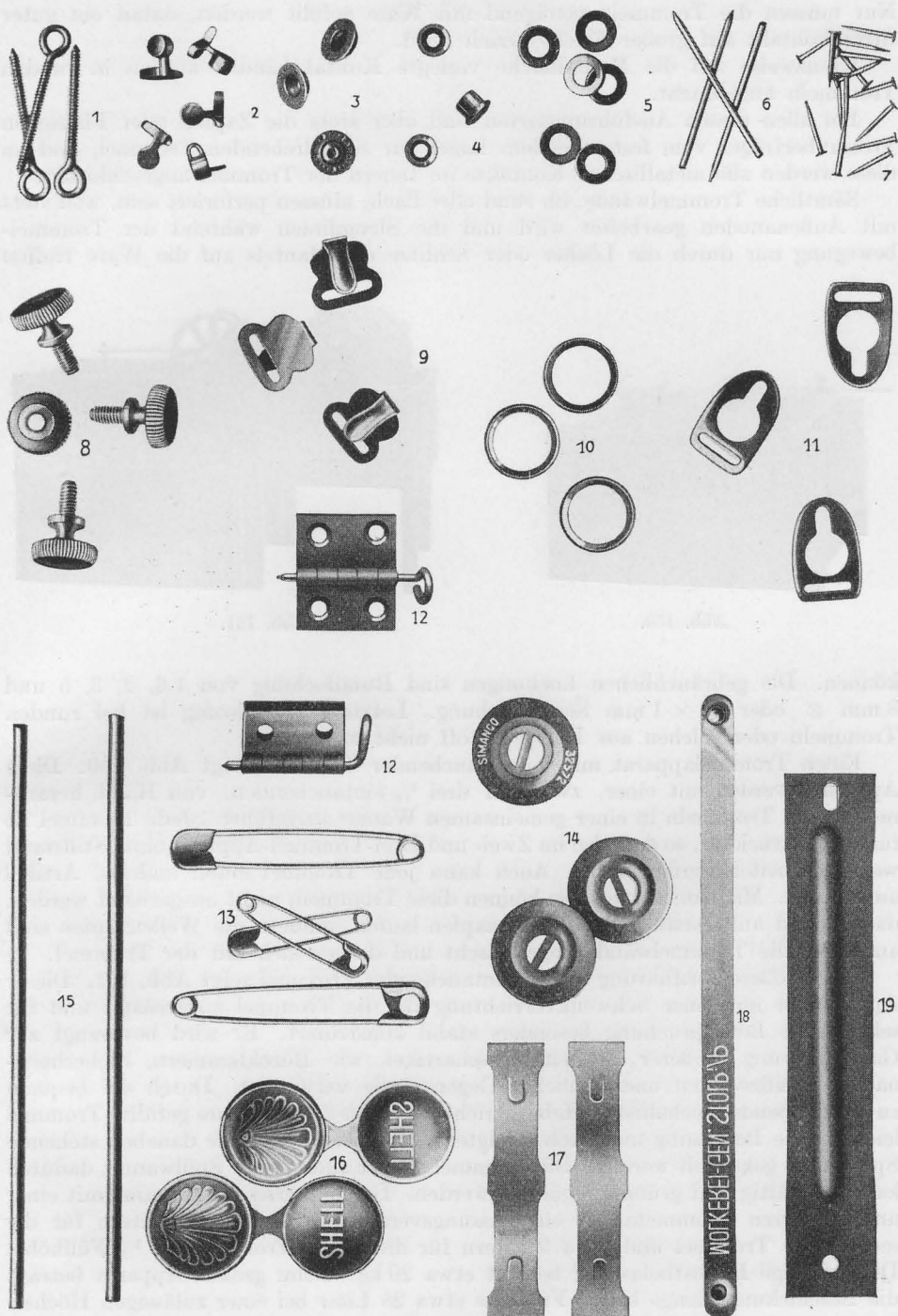
Trommelapparate bestehen aus einer Wanne, der Galvanisiertrommel zur Aufnahme der Ware und der Bewegungsapparatur. Als Werkstoff für die Wannen stehen Holz mit oder ohne Bleiauskleidung und Eisen mit oder ohne Hartgummi-auskleidung je nach Art des Elektrolyten zur Verfügung. Die Trommeln werden für saure und schwach alkalische Elektrolyte aus hartem Holz mit gelochten Celluloidwänden hergestellt. Für stark alkalische Elektrolyte dient als Werkstoff für die Trommel meist ein sehr widerstandsfähiger Hartpreßstoff, welcher gleichzeitig eine hohe Verschleißfestigkeit besitzt.

Die Form der Trommeln ist sechs- bzw. achteckig oder rund. Eckige Trommeln sind vielfach den runden vorzuziehen, weil die Ersatzplatten selbst ausgewechselt werden können, während runde Trommeln dem Lieferwerk zum Aufziehen eines neuen Mantels eingesandt werden müssen. Die Herstellung runder Trommeln aus Hartpreßstoff ist nicht möglich, da sich solche Platten nicht biegen lassen.

Das Kontaktsystem der Trommeln wird je nach Bauart der Trommel und der Art der zu galvanisierenden Gegenstände ausgeführt. Man unterscheidet zwischen Kontakt-Spiralen, -Schienen, -Scheiben und -Bändern.

Auswechselbare Kontaktspiralen, für eckige und runde Trommeln geeignet, werden im Innern an den Flansch der Wellenzapfen zentral angeschraubt, dadurch bleibt der ganze Trommelmantel von anwachsendem Metall frei. Die flexible Ausführung der Spirale gibt einen guten Kontakt; die Spirale ist so eng gewickelt, daß keine Teile zwischen den einzelnen Windungen stecken bleiben können. Da nicht alle Arten von Trommelapparaten feststehende Wellenzapfen tragen, an welche die Kontaktspiralen angeschraubt werden, ist die Ausrüstung nur bei Apparaten mit Galgenaufzug und ganz eintauchender Trommel möglich.

Kontaktschienen werden im Innern der Trommel auf den Längsleisten befestigt; die Form derselben läßt das lästige Anwachsen des Niederschlages nur auf kleiner Fläche zu. Diese Ausführung gilt nur für eckige Trommeln. Seitliche Kontaktscheiben, für eckige und runde Trommeln geeignet, werden im Innern der Trommeln an den Stirnwänden befestigt und können ausgewechselt werden. Wie bei den Spiralen bleibt auch hier der Trommelmantel von niedergeschlagenem Metall frei.



24 51

Abb. 149.

Nur müssen die Trommeln genügend mit Ware gefüllt werden, damit ein guter Stromkontakt auf großer Fläche erzielt wird.

Kreuzweise auf die Mantelfläche verlegte Kontaktbänder werden in runden Trommeln angebracht.

Bei allen diesen Ausführungsarten sind aber stets die Zapfen oder Flanschen Stromüberträger vom feststehendem Lager zur sich drehenden Trommel, und an diese werden alle metallischen Kontakte im Innern der Trommel angeschlossen.

Sämtliche Trommelwände, ob rund oder flach, müssen perforiert sein, weil stets mit Außenanoden gearbeitet wird und die Stromlinien während der Trommelmovement nur durch die Löcher oder Schlitze des Mantels auf die Ware treffen

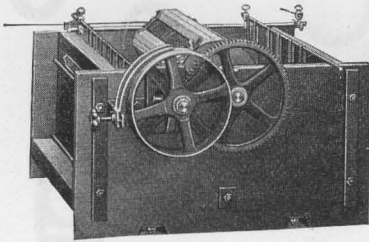


Abb. 150.

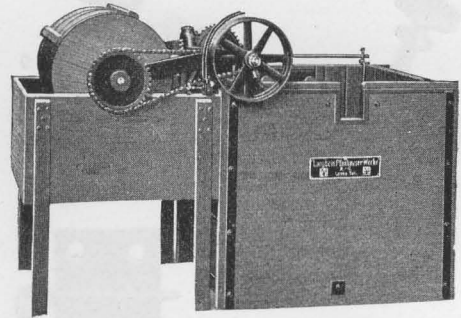


Abb. 151.

können. Die gebräuchlichen Lochungen sind Rundlochung von 1,6, 2, 3, 5 und 8 mm $\varnothing$ oder 10×1 mm Schlitzlochung. Letztere Ausführung ist bei runden Trommeln oder solchen aus Hartpreßstoff nicht möglich.

Einen Trommelapparat mit $\frac{1}{3}$ eintauchender Trommel zeigt Abb. 150. Diese Apparate werden mit einer, zwei und drei $\frac{1}{3}$ eintauchenden, von Hand herausnehmbaren Trommeln in einer gemeinsamen Wanne ausgeführt. Jede Trommel ist für sich ausrückbar, so daß also im Zwei- und Drei-Trommel-Apparat ohne Stillstand weitergearbeitet werden kann. Auch kann jede Trommel einen anderen Artikel aufnehmen. Mit Kontaktspiralen können diese Trommeln nicht ausgerüstet werden, da sie nicht auf feststehenden Wellenzapfen laufen, sondern die Wellenzapfen sind außen an die Trommelwände angeflanscht und drehen sich mit der Trommel.

Eine größere Ausführung mit $\frac{1}{3}$ eintauchender Trommel zeigt Abb. 151. Dieser Apparat ist mit einer Schwenkvorrichtung für die Trommel ausgerüstet und für sehr starke Beanspruchung besonders stabil konstruiert. Er wird bevorzugt zur Galvanisierung größerer Mengen Massenartikel, wie Büroklammern, Sicherheitsnadeln, Reißzwecken und ähnlicher Gegenstände verwendet. Durch die bequem zu handhabende mechanische Hebevorrichtung kann die mit Ware gefüllte Trommel leicht in die Badlösung und nach erfolgter Galvanisierung in die daneben stehende Spülwanne gekurbelt werden. Die Trommel rotiert auch in der Spülwanne, dadurch kann sorgfältig und gründlich gespült werden. Der beschriebene Apparat mit einer und mehreren Trommeln hat ein Fassungsvermögen von etwa 5 Litern für die sechseckige Trommel und etwa 9 Litern für die runde Trommel bei $\frac{1}{3}$ Füllhöhe. Die zulässige Höchstbelastung beträgt etwa 20 kg. Beim großen Apparat beträgt die Beschickungsmenge bei $\frac{1}{3}$ Füllhöhe etwa 25 Liter bei einer zulässigen Höchstbelastung von etwa 40 kg. Strombedarf pro Trommel im kleinen Apparat 30–60 A bei 8–10 V, im großen Apparat 100–150 A bei 10–12 V.

Das Kontaktsystem der Trommel wird in zwei Ausführungen, und zwar mit kreuzweise auf den Mantel verlegten Kontaktbändern oder mit seitlichen Kontaktscheiben hergestellt. Der Antrieb der Trommel erfolgt durch ein Kettenrad von der Vorgelegewelle aus, die von einer Transmission angetrieben wird, oder der Apparat wird mit Getriebemotor für elektrischen Anschluß ausgestattet.

Sollen leichte hohle Kleinteile, z. B. Kapseln, Fingerhüte usw. galvanisiert werden, dann muß die Trommel vollständig eintauchen, weil die Teile sonst auf

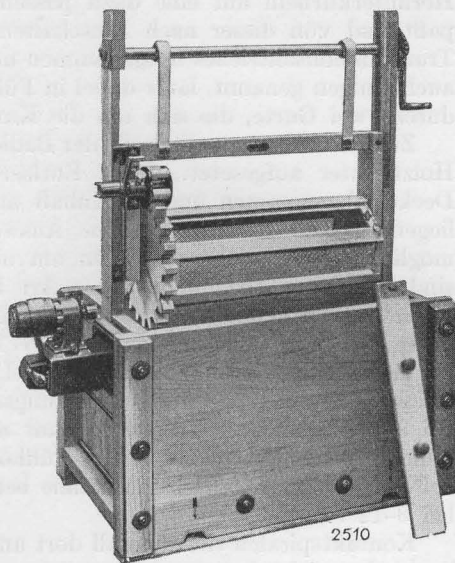


Abb. 152.

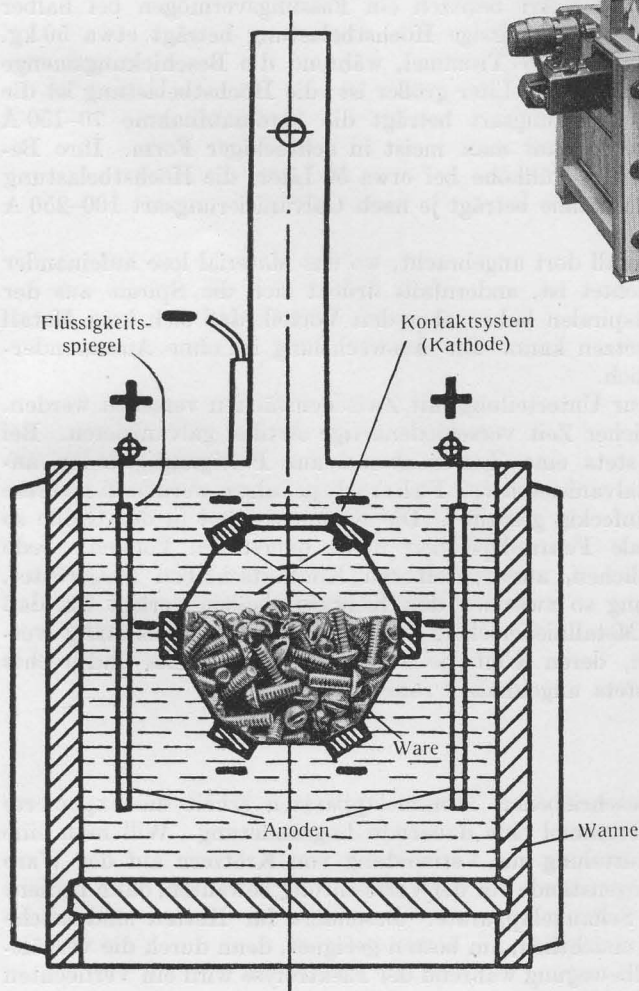


Abb. 153.

der Badoberfläche schwimmen, infolgedessen keinen Kontakt haben. Für die vorgenannten Teile und bei größeren Produktionen verwendet man daher Trommelapparate mit ganz eintauchender Trommel (Abb. 152), mit Zahnradübersetzung und Riemenscheiben- oder elektromotorischem Antrieb. Die Trommeln dieser Apparate können bis zur Hälfte mit Ware gefüllt werden, daher ist auch diese Arbeitsweise wirtschaftlicher gegenüber derjenigen der nur $\frac{1}{3}$ eintauchenden Trommeln. Einen Querschnitt durch diesen Apparat zeigt Abbildung 153. Man sieht die Füllung der Trommel und die Anordnung der Anoden im Bade. Die Strom-

zuführung im Innern der Trommel besorgen Kontaktschienen. Die Anoden hängen, wie im ruhenden Bade, auf Anodenstangen.

Die Trommel ist bei dieser Konstruktion in einem Rahmen aufgehängt, der auch den Zahnradantrieb, die Lagerung und eine Mitnehmerklaue trägt, die bei Herunterkurbeln auf eine dazu passende Mitnehmerklaue des Apparat-Antriebes paßt und von dieser nach Einschalten des Stromes oder nach Ingangsetzen des Transmissionsantriebes mitgenommen und in Drehung versetzt wird. Der Rahmen, auch Galgen genannt, läuft dabei in Führungsschienen und wird beim Hochkurbeln durch zwei Gurte, die sich um die Kurbelstange wickeln, hochgezogen.

Zur Beschickung außerhalb der Badlösung wird der Deckel abgenommen und ein Holztrichter aufgesetzt. Beim Entleeren wird die Trommel hochgekurbelt, der Deckel abgenommen und der Inhalt auf ein untergeschobenes, auf dem Badrand liegendes Sieb geschüttet. Eine Auswechslung der Trommel ist ebenfalls leicht möglich, da die Führungsleisten am oberen Teil des Galgens einseitig abgesetzt sind. Kleinere Trommeln dieser Art besitzen ein Fassungsvermögen bei halber Füllhöhe von etwa 20 Litern, die zulässige Höchstbelastung beträgt etwa 50 kg. Diese Menge gilt für eine sechseckige Trommel, während die Beschickungsmenge bei einer runden Trommel um etwa 5 Liter größer ist; die Höchstbelastung ist die gleiche. Je nach der Galvanisierungsart beträgt die Stromaufnahme 70–150 A bei 8–12 V. Größere Trommeln baut man meist in achteckiger Form. Ihre Beschickungsmenge liegt bei halber Füllhöhe bei etwa 50 Liter, die Höchstbelastung bei etwa 60 kg. Die Stromaufnahme beträgt je nach Galvanisierungsart 100–250 A bei 8–12 V.

Kontaktspiralen sind überall dort angebracht, wo das Material lose aufeinander liegt, also nicht fest geschichtet ist, andernfalls drückt sich die Spirale aus der Masse heraus. Die Kontaktspiralen haben aber den Vorteil, daß sich kein Metall an den Trommelmantel ansetzen kann. Die Auswechslung ist ohne Auseinandernehmen der Trommel möglich.

Die Trommeln können zur Unterteilung mit Zwischenwänden versehen werden. Dadurch lassen sich zu gleicher Zeit verschiedenartige Artikel galvanisieren. Bei größeren Apparaten wird stets eine Zwischenwand aus Fertigungsgründen angebracht. Trommeln zum Galvanisieren von Fahrradspeichen werden in mehrere Kammern unterteilt und fünfeckig gestaltet. Die Kammern sind in der Größe so berechnet, daß sich normale Fahrradspeichen nicht querstellen können. Jede Kammer ist mit zwei seitlichen, auswechselbaren Kontaktscheiben ausgerüstet, wobei die Kontaktverbindung so zwischen den Kontaktscheiben verlegt ist, daß das lästige Ansetzen von Metallniederschlag am Mantel selbst vollständig vermieden wird. Die Speichen, deren Köpfe je zur Hälfte nach links und rechts liegen sollen, können also stets ungehindert rotieren.

4. Schaukelapparate.

In den vorhergehend beschriebenen Trommelapparaten erhält die exponierte Ware durch Rotation der Trommel eine dauernde Lageänderung. Will man eine weniger intensive Durchschüttelung zur Vermeidung von Kratzern auf der Ware herbeiführen und sperrige Gegenstände vor der Verflechtung bewahren, dann bedient man sich mit Vorteil der Schaukelapparate. Besonders für Ketten sind solche Apparate, wie aus Abb. 154 ersichtlich, am besten geeignet, denn durch die verhältnismäßig langsame Schaukelbewegung während der Elektrolyse wird ein Verflechten und Verwirren selbst der längsten Ketten vermieden.

Auch die Schaukelapparate werden in verschiedenen Größen gebaut. Bei den kleinsten ist die Schaukel von Hand herausnehmbar, während die größeren Apparate zur bequemen Entleerung eine Vorrichtung zum Hochkurbeln der Schaukeln be-

sitzen. Der Antrieb besteht aus einem Exzenter, der von einer Riemenscheibe oder durch eine Schneckenübersetzung von einem Getriebemotor betätigt wird.

Die aus Hartholz bestehenden perforierten Schaukeln tragen auf der Innenseite festgeheftete Kupferkontaktbänder, die zu den stromleitenden Achsen führen. Die negative Stromzuführung wird an einem Tragarm angeschlossen. Die Apparate arbeiten mit Innen- und Außenanoden, daher haben sie eine ausgezeichnete, gleichmäßige Stromwirkung auf die zu galvanisierenden Gegenstände. Die halbkreisförmige Außenanode führt außen um die Schaukel herum und wird an beiden Seiten mit starken Metallbändern zwischen auf dem Wannenrande isoliert liegenden Flachkupferschienen durch Klemmschrauben festgehalten. Die Außenanode besitzt eine bedeutend größere Oberfläche als die Innenanode, die nur an einem Rundkupferstab hängt, der in Einhängeflaschen an beiden Lagerzapfen steckt. In den meisten Fällen ist aber eine Innenanode nicht notwendig. Man läßt sie dann fehlen, wenn sperrige Gegenstände galvanisiert werden, die leicht Kurzschluß mit der Innenanode geben. Bei stark profilierten Artikeln muß man jedoch mit Innenanode arbeiten, sonst deckt die Ware schlecht, und man muß zu lange exponieren.

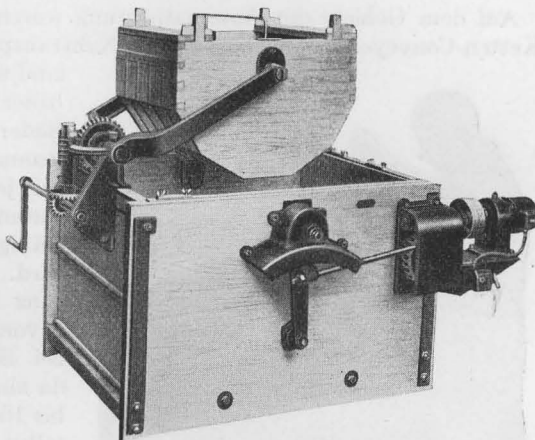


Abb. 154.

Die Wanne besteht meistens aus Holz und wird nur dann ausgebleit, wenn der Elektrolyt stark sauer ist. Die Schaukelwände sind ebenfalls aus Holz und der Boden wird mit perforiertem Celluloid belegt, oder die Schaukel kann auch ganz aus Hartgummi bestehen, je nachdem, welche Galvanisierungsart zur Anwendung kommt.

III. Halbautomatisch arbeitende Anlagen.

1. Einleitung.

Man versteht unter dem Begriff „Halbautomaten“ Anlagen, bei denen in einzelnen galvanischen Bädern eine Bewegung der Ware in der Längsrichtung erfolgt im Gegensatz zu der im ruhenden Bade feststehenden Ware. In Großbetrieben, wo oft sehr große Mengen von Gegenständen täglich einer galvanischen Behandlung unterworfen werden müssen, sind heute noch vielfach ruhende Bäder in großer Anzahl zu finden, und zwar manchmal in den verschiedensten Ausmaßen. Dadurch wird eine bedeutende Anzahl von Arbeitern und Hilfskräften gebraucht, um die großen Warenmengen nach den vorgeschriebenen Arbeitsmethoden zu behandeln und zu transportieren.

Gleich nach den Inflationsjahren setzte ein größerer Konkurrenzkampf ein, um wieder Qualitätsware zu erzeugen. Man suchte auch in der Galvanotechnik nach besseren Arbeitsmethoden. Durch geeignete Elektrolytzusammensetzungen konnten die Stromdichten erhöht und dadurch die Expositionszeit erheblich verkürzt werden. Um einer schnelleren Verarmung des Elektrolyten an Metall zu begegnen

und einen besseren Schichtenaustausch herbeizuführen, war es notwendig, entweder den Elektrolyten oder die Ware zu bewegen, in manchen Fällen sogar beides. Die verschiedenen hierfür in Frage kommenden Methoden sind bereits beschrieben worden. Am Ende dieser Entwicklung stand die kontinuierlich in einer Richtung stattfindende Fortbewegung der Ware im Elektrolyten mit Hilfe besonders konstruierter mechanischer Vorrichtungen. So entstanden die Wanderbäder.

2. Wanderbäder.

Auf dem Gebiete der Automatisierung waren die Amerikaner führend mit den „Ketten-Conveyern“, welche aus der Nahtransportbranche stammen; in Deutsch-



Abb. 155.

land wurde diese Konstruktion „Wanderbäder“ genannt. Es sind dies galvanische Bäder, durch welche die Ware in bestimmter Geschwindigkeit wandert, hierbei jeden Gegenstand gleichartig mit Strom versorgend, so daß eine ganz gleichmäßige Galvanisierung herbeigeführt wird. Man hat sich in der Praxis auf ganz bestimmte Größen festgelegt und bevorzugt Wannen von 3 und 5 m Länge bei Breiten von 1 bis 1,2 m. Hier und da sind aber auch schon Wannenlängen bis 10 m ausgeführt worden. Die Wannen selbst bestehen je nach der Galvanisierungsart aus Kiefernholz mit Bleiauskleidung, aus Stahlblech oder aus Stahlblech mit Hartgummiauskleidung. In letzter Zeit nimmt man auch eine Auskleidung mit einem deutschen Kunststoff vor, welche sich überaus gut bewährt hat und die inneren Wannenwandungen gegen Korrosion schützt. Abb. 155 zeigt die Einhängestelle eines Wanderbades, an welcher der Bedienungsmann steht, der nur die ihm zugebrachte

Ware am Gestell in das Bad einzuhängen hat, um sie nach einmaligem Umlauf am gleichen Punkte wieder fertig galvanisiert herauszunehmen. Die Ware erhält auf der Wanderung durch das Bad in einer vorher festgelegten Zeit bei einmaligem Durchgang und konstanter Stromstärke einen Niederschlag von gewünschter Stärke. Es ist dabei ganz belanglos, ob die eine oder andere Anode guten oder schlechten Kontakt hat und normal lang oder durch Abarbeiten kürzer geworden ist, denn jedes Stück wandert an sämtlichen Anoden vorbei und wird ganz gleichmäßig exponiert. Es können natürlich Waren ganz verschiedener Größe, auch aus verschiedenem Metall bestehend, auf geeigneten Gestellen vorher montiert, behandelt werden. Dabei ist selbstverständliche Voraussetzung, daß das Bad möglichst voll beschickt arbeitet, denn dann ist auch der maximale Durchsatz gewährleistet.

Man wird stets die mittlere Durchgangsgeschwindigkeit zugrunde legen, wenn man die errechnete Leistung erzielen will. Läuft die Kette schneller, dann steigt wohl die Leistung, jedoch nur auf Kosten der Niederschlagsstärke, wenn man die Stromdichte nicht weiter erhöhen kann. Das ist beispielsweise in cyanidischen

Bädern der Fall, in welchen eine bestimmte Stromdichte auch nicht durch Temperaturerhöhung des Elektrolyten überschritten werden kann.

Als Transportorgan dient eine horizontal gelagerte Kette mit in genauen Abständen angebrachten Stiften, welche sog. Kontaktwagen auf einer hochkant

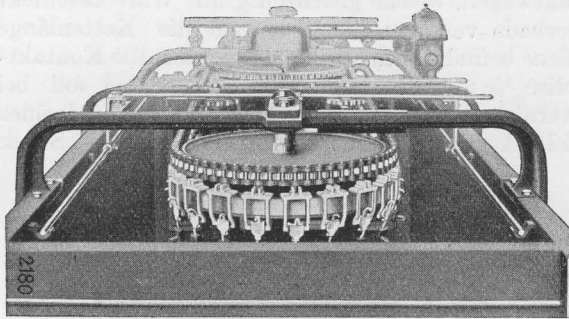


Abb. 156.

liegenden Flachkupferschiene schleifen lassen (Abb. 156). An jeder Stirnseite der Wanne sind Wenderäder an Eisenbügeln befestigt, wovon das eine als Antrieb dient, während das andere gleichzeitig die halbrunde Warenaufhänger trägt und die Kette in Spannung hält. Zwischenbügel halten dabei weitere Führungsräder und dienen gleichzeitig als Halteorgan für die Kontaktschienen nebst der mittleren Anodenstange.

Die Kettengeschwindigkeit wurde früher durch eine am Übersetzungsgetriebe angebrachte Stufenscheibe reguliert, während jetzt allgemein der direkte Elektromotorantrieb unter Zwischenschalten eines Drei-Stufen-Getriebes bevorzugt wird.

Der weitaus größte Teil der in der Praxis laufenden Wanderbäder dient der Vernicklung von Stahlteilen, beispielsweise für die Fahrradindustrie. Eine recht anschauliche Gesamtdarstellung eines solchen Betriebes mit Wanderbad gibt Abb. 157. Dabei sind zur Unterstützung des Flüssigkeitsaustausches und der Anwendung höherer Stromdichten unter Verwendung eines hochkonzentrierten Nickel-elektrolyten — man rechnet allgemein mit etwa 25 kg präpariertem Nickelsalz auf 100 Liter Badflüssigkeit — drei Hilfsmittel in Gebrauch, über die im einzelnen

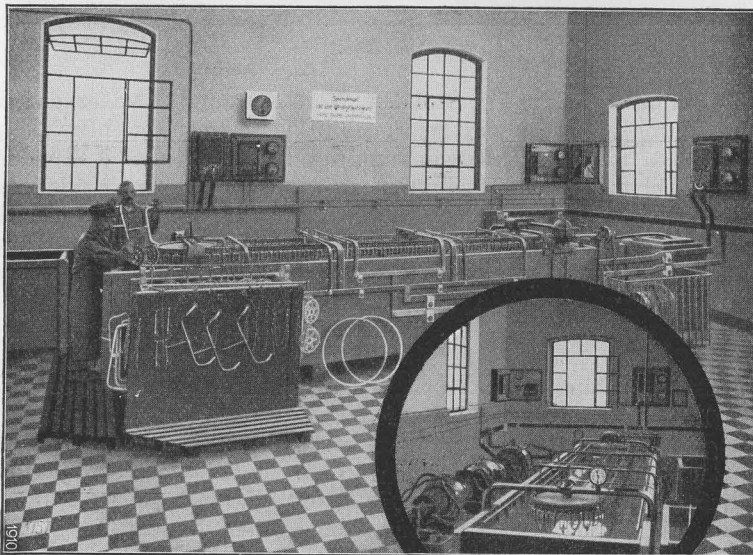


Abb. 157.

schon gesprochen wurde, nämlich 1. Einblasen von Druckluft, 2. Filtern des Elektrolyten und 3. Erwärmung der Badlösung.

Zur Berechnung der mit einem Wanderbad zu erzielenden Tagesproduktion wird man erst die Stundenleistung ermitteln. Diese ist abhängig von der Kettengeschwindigkeit und der Anzahl der Kontaktwagen, welche gleichzeitig mit Ware beschickt werden können. In einem Wanderbade von 5 m Länge beträgt die Kettenlänge etwa 9,45 m, und auf der Warenschiene befinden sich aneinandergereiht 105 Kontaktwagen. Werden davon beispielsweise $\frac{1}{3}$ mit Fahrradlenkern besetzt und soll bei 2 A/dm² eine halbe Stunde lang vernickelt werden, so werden also während eines Umlaufes in einer halben Stunde 35 Lenker fertiggestellt, stündlich demnach 70 Stück

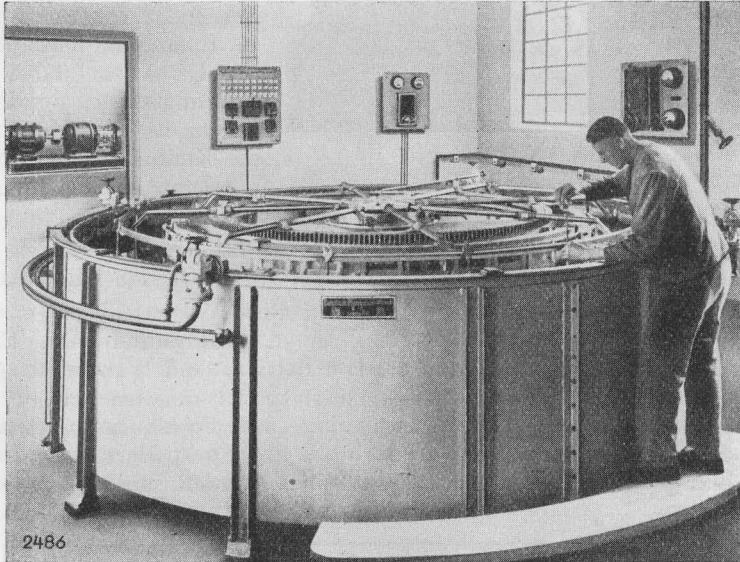


Abb. 158.

und täglich etwa 525 Stück in 7 $\frac{1}{2}$ Stunden. Voraussetzung dabei ist, daß das Wanderbad dauernd voll beschickt wird und auch in den Pausen durchläuft. $\frac{1}{2}$ Stunde ist für den Einlauf bis zur Vollbeschickung des Bades von den 8 Stunden täglich abzurechnen. Will man diese Produktion in ruhenden Bädern erreichen, so sind dafür 6–8 je 2 m lange Bäder erforderlich. Schon aus diesem Beispiel ist zu ersehen, welche wirtschaftlichen Vorteile halbautomatisch arbeitende Wanderbäder bringen. Es sei noch erwähnt, daß nicht nur für Vernicklung, sondern auch für andere Galvanisierungsarten Wanderbäder gebräuchlich sind.

3. Ringbäder.

Die Weiterentwicklung schnellarbeitender mechanisierter Bäder brachte es mit sich, daß später Neukonstruktionen auf den Markt kamen, wobei vom Ketten-system abgegangen und anstatt der einzelnen aneinandergereihten Kontaktwagen feste Warenstangen in Ringform gewählt wurden. Es entstanden so die sog. Ringbäder. Ohne an eine bestimmte Einteilung des Warenringes gebunden zu sein, können hierbei in wahlloser Entfernung voneinander die einzelnen Waren und Warengestelle angehängt werden. Abb. 158 zeigt als Beispiel ein Vernicklungsringbad für Fahrradteile von 3 m Warenring-Durchmesser, welches in der Produk-

tion einem Wanderbad von 5 m Länge gleichkommt. Das Ringbad ist aber insofern vorteilhafter, als der Warenring vollkommen frei läuft und nur durch eine Anzahl Speichen, in Sternform angeordnet, zentral gehalten wird. Die einzelnen Warenteile hängen fest wie in einem ruhenden Bade, machen aber eine kreisförmige Bewegung. Der Elektrodenabstand ist überall derselbe, und die ringförmige Wannenaubauart hat keine toten Ecken. Die Ringform des Behälters bedingt als Material Eisenblech, welches im Innern zum Schutz der Badwandung gegen Korrosion bei sauren Lösungen entweder mit Bleiblech oder mit Hartgummi ausgekleidet wird. Zum leichteren Transport und Hineinbringen in die Betriebsräume besteht der Ringbehälter aus einzelnen Segmenten, die aneinandergesetzt, mit Gummidichtungen versehen und verschraubt werden. Zur Stromübertragung ist ein zentral gelegener Schleifring aus Flachkupfer angeordnet, auf welchem Kupferkohlebürsten schleifen. Je nach der zu übertragenden Stromstärke wird eine bestimmte Anzahl davon vorgesehen. Der Antrieb enthält zur Einstellung verschiedener kontinuierlicher Geschwindigkeiten ein stufenloses Getriebe mit einem Übersetzungsverhältnis 1:4. Außerdem ist zur Sicherheit des Bewegungsmechanismus eine Reibungskupplung zwischen Antriebsmotor und stufenlosem Getriebe eingeschaltet. Das Antriebsaggregat kann, je nach dem Durchmesser des Warenrings, im inneren freien Raum oder außen an der Wannenwandung auf einem Konsol stehen oder auch über dem Wannenrand aufmontiert sein.

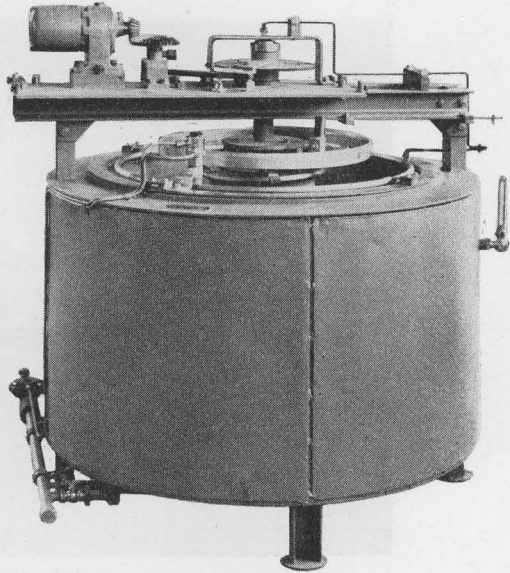


Abb. 159.

Die letzte Ausführung ist als besonders vorteilhaft anzusehen, weil das Antriebsaggregat leicht zugänglich ist und die Kontaktgebung nicht so leicht verschmutzt werden kann.

In der Serienfabrikation werden bestimmte Standardgrößen von Ringbädern hergestellt, wobei für die Ausmaße der Warenringe die Durchmesser 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 und 4 m festgelegt sind.

Ringbäder von 0,5 und 1 m Warenring-Durchmesser werden als Klein-Ringbäder bezeichnet. Diese sind meistens für geringe Expositionszeiten bis 15 Minuten bei einmaligem Umlauf vorgesehen, weil für längere Laufzeiten die Umfangsgeschwindigkeit so gering ist, daß kaum noch von einer Bewegung gesprochen werden kann. Sie finden hauptsächlich für die Galvanisierung von Schmuck- oder Bijouteriewaren und ähnlichen Kleinteilen Anwendung und bieten sämtliche den Ringbädern eigenen Vorteile.

Eine einfachere stoßweise, also nicht kontinuierliche kreisförmige Bewegung ergibt sich aus der Konstruktion nach Abb. 159. Hierbei greift in gleichmäßigen Zeitabständen eine Klinke in ein Sperrrad ein und schiebt dasselbe immer um ein oder mehrere Zähne vorwärts; außerdem sind drei Geschwindigkeiten einstellbar, und zwar für eine Galvanisierungszeit von 3, 5 und 10 Minuten. Es ist auch möglich, eine vielstufige Geschwindigkeitsänderung im sog. „Prozessionschritt“ zu wählen,

bei welcher eine größere Vorwärtsbewegung immer von einer kleineren Rückwärtsbewegung abgelöst wird¹⁾.

Für besondere Zwecke werden Ringbäder mit Ausbauten versehen (Abb. 160), wenn zylinderförmige lange Gegenstände galvanisiert werden sollen. Der Ausbau gestattet hierbei ein bequemes Ein- und Aushängen der sperrigen Teile. Zur Innengalvanisierung von Hohlkörpern besitzen die Ringbäder einen besonderen Innenanodenstromkreis.

Auch zur Herstellung von Galvanos für Kupfergalvanoplastik eignen sich Ringbäder ganz vorzüglich. Die Kathodenbewegung gestattet die Anwendung hoher Stromdichten bis 10 A/dm^2 , also Verkürzung der Niederschlagszeiten, während gleichzeitig durch die hervorragende Streuung der Stromlinien die Struktur



Abb. 160.

bzw. die Dichte der Niederschläge überaus günstig beeinflusst wird. Diese Ringbäder werden nur mit einem inneren Anodenring ausgerüstet, da die Einhängegestelle für die Matrizen nur für einseitige Verkupferung ausgeführt werden, wobei die Matrize dem inneren Anodenring zugekehrt ist.

Ein Ringbad für elektrolytische Entfettung zeigt Abb. 161. Dieses Ringbad ist mit automatischer Oberflächenreinigung und Absaugvorrichtung zur Entfernung der Badnebel ausgerüstet. Zu diesem Zwecke ist am oberen Rande der Ringbadwanne ein kastenartiger Kanal angeschweißt und mit einem Ring schlitzförmiger Löcher in der Wannenwandung versehen. An einer Stelle ist der Kanal erweitert und ein Saugstutzen angebracht, an welchen die Exhaustorleitung anzuschließen ist. Der Boden des ringförmigen Kanals ist an einigen Stellen mit einer Rohrleitung verbunden, welche zu einem neben dem Entfettungsringbad aufgestellten viereckigen Stahlblechbehälter läuft. In diesem stehen in der Mitte schräg angeordnet drei Siebe verschiedener Maschenweite, welche von seitlichen Leisten gehalten und leicht herausgenommen werden können. Auf diese Weise ist das

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 664 239, Zusatzpatent zu DRP. 646 515 vom 11. 12. 1935.

Standgefäß in zwei Abteile geteilt. Im zweiten Abteil ist in halber Höhe ein Ablaufrohr angebracht, welches wiederum durch eine Rohrleitung mit einer Zirkulationspumpe verbunden ist. Der Vorgang der Oberflächenreinigung ist nun folgender: Die Pumpe saugt aus dem zweiten Abteil gereinigten Entfettungs-Elektrolyten aus dem Standgefäß und drückt ihn durch eine Rohrleitung in das Entfettungs-Ringbad. Die Einlaufstelle wird zweckmäßig an der Badoberfläche vor der Ein- und Aushängestelle liegen, um dort die entfetteten Waren bei gereinigter Badoberfläche dem Ringbad entnehmen zu können. Durch Auffüllen des Ringbades mit frischem Elektrolyt steigt der Flüssigkeitsspiegel und die sich an der Oberfläche bildende Schaum- und Schmutzschicht läuft durch die schlitzförmigen Löcher in den ringförmigen Kanal und von diesem mit der übergetretenen Badlösung durch die Rohrleitung in das erste Abteil des Standgefäßes. Dort bleiben die Schmutzteile zurück und die gereinigte Flüssigkeit tritt durch die Siebe in das zweite Abteil. Auf diese Weise wird ein ständiger Flüssigkeitsumlauf erzielt.



Abb. 161.

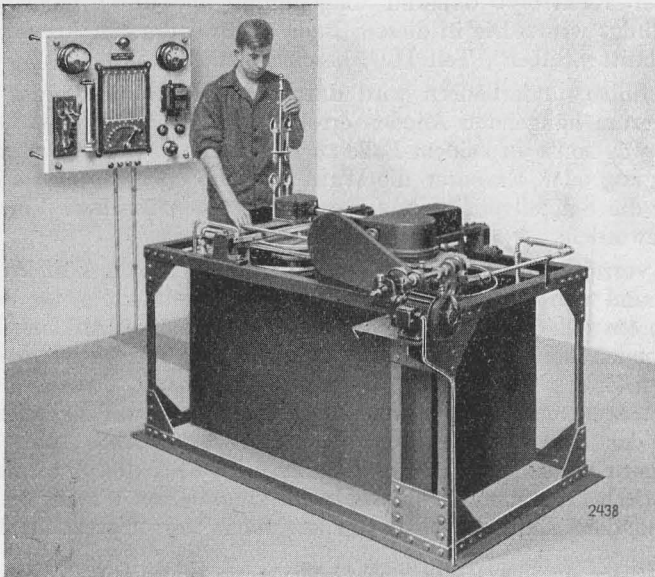


Abb. 162.

Für die Schnellversilberung von Besteckteilen wurde eine Vorrichtung entwickelt, welche in Ringform nach dem Wanderprinzip arbeitet¹⁾ (Abb. 162). Bei diesem sog. Reversierwanderbad rotieren zwei Scheiben in waagerechter Lage gegeneinander und werden etwa jede Minute durch eine automatische Umsteuervorrichtung in entgegengesetzte Drehrichtung umgelegt, wodurch man eine gleichmäßige Struktur des Silberniederschlages erhält und die sich beim Rotieren hinter dem laufenden Gegenstand ausbildenden Lösungsschichten mit kleinerem Silbergehalt ausgleicht. Die zu versilbernde Ware hängt an Gestellen, die 4 oder 6 Stück Besteckteile tragen und am Umfang der beiden Kontaktscheiben in je 13 Schlitzen angeschraubt werden. Jedes Gestell ist mit Hartgummi umkleidet und nur an den



Abb. 163.

blanken Kontaktstellen zur Stromübertragung der einzelnen Besteckteile metallisch blank gehalten, damit sich das Silber ausschließlich auf die zu versilbernde Ware niederschlägt. Die Anoden, welche zu beiden Seiten der Ware angeordnet sind und an konzentrischen Anodenringen hängen, werden in ausgekochte Leinen- oder Flanellbeutel eingenäht, um das Verschmutzen der Lösung mit abfallenden Silberkristallen aus dem Anodenmaterial zu verhindern. Außerdem sorgt eine kleine Zahnradpumpe, im Innern aus isoliertem Material bestehend und gegen Silberansatz geschützt,

dafür, daß der Elektrolyt dauernd umgepumpt und durch eingesetzte Seidengazefilter gereinigt wird. Die in diesem Bade anzuwendenden Arbeitsbedingungen sind im Abschnitt „Silber“, Teil II C, beschrieben.

In diesen Silberwanderbädern wird durch das Vorbeiführen der Besteckteile an den ringsherum hängenden Anoden erreicht, daß jeder Gegenstand gleich viel Silber erhält, was sonst in keinem Falle zu erreichen ist, selbst wenn man durch Schaukelbewegung oder Exzenter die Ware im Bade oder das Bad selbst bewegt. Besonders für die Schnellversilberung von Eßbestecken ist diese Vorrichtung unentbehrlich geworden.

Um einer vorzeitigen Abnutzung der Auflagestellen von Löffeln und Gabeln vorzubeugen, sind von mehreren Firmen der Silberbesteckbranche Vorrichtungen und Verfahren entwickelt worden, welche mehr oder weniger Anklang bei den Verbrauchern gefunden haben, und über die im Kapitel „Silber“ ausführlich berichtet ist. Für diesen Zweck wurde unter anderem ein Apparat entwickelt²⁾, der zwar eine Sonderkonstruktion darstellt, aber im Prinzip zu den Ringbädern gerechnet werden muß, das Scheitelversilberungs-Ringbad (Abb. 163). Dieses Bad besteht aus einer ringförmigen, im Innern gummierten Stahlblechwanne, in welcher auf einer zentrisch liegenden Vertikalwelle ein gummierter Warenring gelagert ist, der durch besondere Haltevorrichtungen aus nicht korrodierendem Material ins-

¹⁾ DRP. 485 294 v. 12. 2. 1927 der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

²⁾ DRGM. 1 217 811 v. 2. 5. 1932 der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

gesamt 48 Löffel oder Gabeln aufnehmen kann. Diese Teile werden waagrecht so aufgelegt, daß sie die Silberbadlösung nur an den Auflagestellen berühren bzw. in diese nur leicht eintauchen. Die Vertikalwelle ist mit einem unter der Wanne angebrachten Getriebemotor über eine besondere Kupplung verbunden und wird von diesem in Rotation versetzt. Dadurch kreisen die Besteckteile horizontal auf der Silberbadoberfläche. Durch untergehängte schmale Streifenanoden, die an den beiden Anodenringen befestigt sind, wird der elektrische Strom der Badlösung zugeführt und scheidet Silber an den eingetauchten Stellen der Auflageflächen ab. Zur Vermeidung der dabei entstehenden Ränderbildung der Verstärkung kann nun durch eine besondere Vorrichtung die normal senkrecht stehende Antriebswelle leicht geneigt werden. Der Warenring erhält während des Rotierens eine solche Schräglage, daß auf der einen Seite die Teile, beispielsweise Löffel, an der unteren Seite der Laffe und des Stieles bis zum Rand in die Silberlösung tauchen, während auf der entgegengesetzten Seite die unteren zu verstärkenden Partien der Löffel eben noch den Badspiegel berühren. Dreht man nun langsam von Hand den Warenring, so wird jeder Löffel abwechselnd auf der einen Wannenseite bis zum Rande eintauchen, während auf der anderen Seite immer noch ein Tropfen der Badlösung die Verbindung mit Unterkante Löffel und Badspiegel hält. Die Schrägstellung des Warenringes muß so genau eingestellt sein, daß der letzte anhaftende Tropfen an jedem hochgehobenen Löffel nicht abreißt. Dadurch entsteht beim Kreisen der Löffel während des Versilberungsprozesses eine dauernde Veränderung der zu verstärkenden Löffelpartien und jede Randwirkung wird vermieden. Nach Beendigung des Verstärkungsprozesses und Ausschaltung des Stromes und der Rotationsvorrichtung wird der Warenring durch eine Schraubspindel, welche in einer Brücke zentral über der Vertikalwelle gelagert ist, aus der Silberlösung herausgedreht, die Löffel durch neue ersetzt, der Ring wieder bis zur Eintauchstellung der Löffel herabgelassen, und der Verstärkungsprozeß kann von neuem beginnen.

Infolge der universellen Brauchbarkeit der Ringbäder für alle Zweige der Galvanotechnik war es von großer Wichtigkeit, diese Halbautomaten auch für die Schmuckverchromung in Dienst zu stellen. Nach einer verhältnismäßig kurzen Entwicklungszeit waren bald brauchbare Konstruktionen auf dem Markt, die sich in den letzten Jahren bis zur höchsten Vollendung steigerten. Im Prinzip an das normale Ringbad angelehnt, bildet doch das Verchromungs-Ringbad einen neuen in sich abgeschlossenen Apparat, in welchem gegenüber ruhenden Chrombädern folgende Vorteile besonders hervortreten:

1. Die beim Wandern der Ware durch das Bad verursachte stete Veränderung des Streuungswinkels der Stromlinien erhöht die Streufähigkeit des Bades gegenüber der Verchromung in ruhenden Bädern wesentlich, so daß auch in ziemlich starken Vertiefungen eine einwandfreie Deckung mit Chrom erzielt wird.

2. Die zwangsläufige Gleichmäßigkeit der Verchromungsdauer führt zu vollkommen gleichmäßigen Metallauf lagen, bietet also Gewähr für stets gleichbleibende Qualität der Verchromung.

3. Verringerte Gefahr des Anbrennens der Waren durch Wegfall der seitlichen Spitzenwirkung des Stromes, da die Ware einen geschlossenen Ring bei vollbesichtigtem Bade bildet.

4. Erhöhte Wirtschaftlichkeit gegenüber ruhenden Chrombädern durch die sich aus dem Prinzip der Fließarbeit ergebende zwangsläufige Beschickung und Entnahme.

5. Bedeutend geringere Querschnitte der Absaugerohrleitungen sowie sparsame Stromkosten zum Antrieb des verhältnismäßig kleinen Exhaustors, bedingt durch eine fast vollständige Abdeckung der Badoberfläche.

Verchromungsringbäder sind in bezug auf die Warenring-Durchmesser genau wie die Ringbäder für andere Galvanisierarten standardisiert. Kleinringbäder für Verchromung (Abb. 164) haben einen Warenringdurchmesser von 500 mm

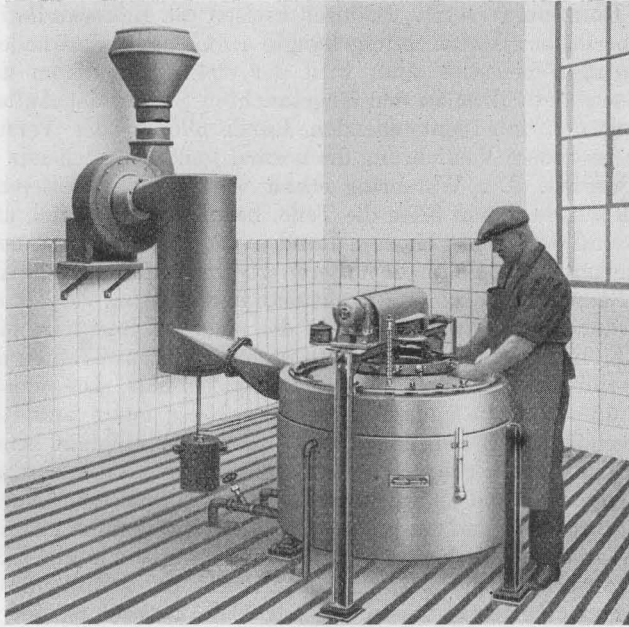


Abb. 164.

bei 350 mm Breite und 500 mm Tiefe. Der Antrieb ist über dem Badrand angebracht, und die kreisförmige Bewegung des Warenringes geschieht durch Betätigung einer Sperrklinke auf einem Sperrrad. Je nach Eingriff in 1 bis 3 Zähne ist eine Regulierung in den Grenzen von 3, 4, 5 und 6 Minuten für den einmaligen Umlauf möglich.

Größere Ringbäder von 0,8, 1,2, 1,5 und 2,0 m Warenring-Durchmesser erhalten eine kontinuierliche Umfangsgeschwindigkeit des kreisenden Warenringes

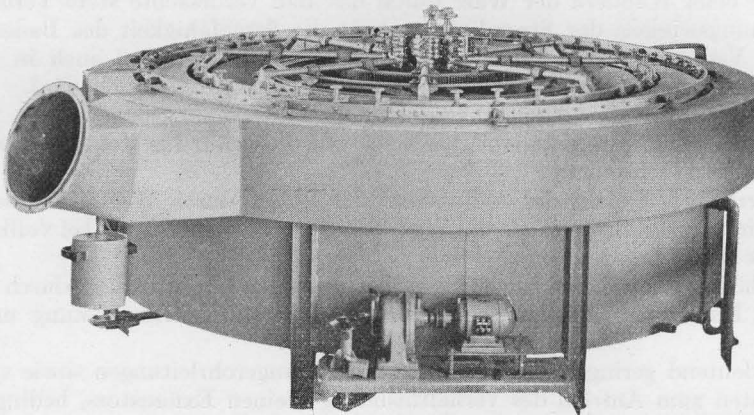


Abb. 165.

durch ein Motorgetriebe mit großer Übersetzung. Ein Umlauf ist für etwa 3 bis 6 Minuten eingerichtet. Soll die Verchromungsdauer erhöht werden, so wird das Übersetzungsverhältnis vergrößert. Jedes Chromringbad ist mit hochkantstehendem Warenring aus Flachkupfer ausgerüstet und mit in gleichen Abständen auf dem Umfang angeschraubten Flügelschrauben oder mit aufgesetzten Exzenterklemmen versehen (vgl. Abb. 165, ein Chromringbad von 2 m Warenring-Durchmesser darstellend). Die Klemmen sind durch eine geringe Drehung von Hand sicher festzuklemmen, so daß kein Zeitverlust beim Wechseln der Warengestelle entsteht. Außerdem ist dadurch ein sicherer und fester Kontakt der Gestelle mit dem Warenring gegeben. Der hohe Strombedarf — ein 2 m Chromringbad nimmt bis zu 3000 A auf — erfordert eine besonders sorgfältige und stark dimensionierte Ausbildung der Stromleitungs- und -übertragungsstellen.

Abb. 166 zeigt ein Chromringbad mit zentraler Kontaktgebung über einen feststehenden Schleifring mit rotierenden Kupferkohlebürsten zur Stromübertragung zum Warenring von 0,8 m Durchmesser und darüber einen zweiten Schleifring zur Stromübertragung zu einem Hilfsanodenring. In diesem Ringbade können hohle Gegenstände mit gleichzeitiger Innen- und Außenverchromung versehen werden.

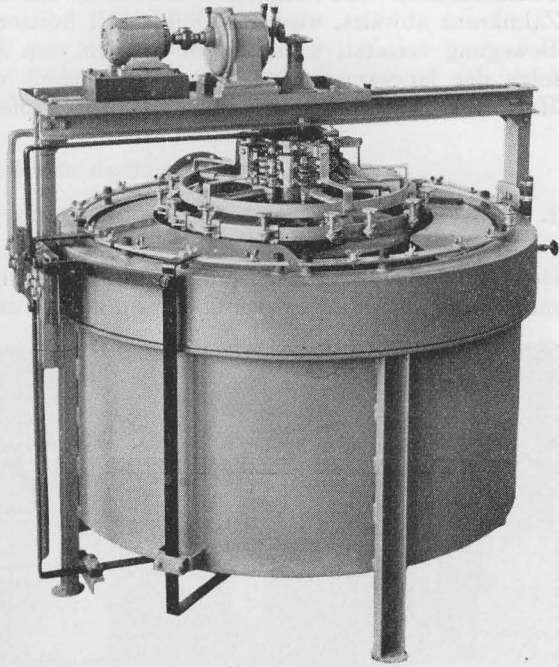


Abb. 166.

Die Hauptkonstruktionsmerkmale dieser Apparatur sind folgende:

Antrieb von oben eingestellt auf eine Verchromungszeit von ca. 5 Minuten bei einmaligem Warenringumlauf; feststehende Schleifringe für die Stromübertragung des gemeinsamen, rotierenden Waren- und Innenanodenringes mittels Kupferkohlebürsten. Exzenterklemmen, auf dem Warenring gleichmäßig verteilt, zur festen Kontaktgebung der Warengestelle.

Einrichtung einer Deckzone mit getrenntem Stromkreis für komplizierte, sehr sperrige Teile mit großen Vertiefungen zum Zwecke einer vollständigen Deckung durch hohen Strom; die Fertigverchromung wird unter normalen Verhältnissen in der Hauptzone vorgenommen.

Abdeckung der ringförmigen Wanne mittels Eisenblechen unter Freilassung eines nur schmalen Schlitzes vor den Außen- und Innenanoden sowie unterhalb des Warenringes, dadurch restlose Absaugung der Chromdämpfe mit verhältnismäßig kleinem Exhaustor.

Vollständige Drahtglasauskleidung und Verkittung der Innenwanne aus kohlenstoffarmem Stahlblech.

Aufsetzbarer Absaugerahmen mit durchgehenden Schlitzen und Absaugstutzen.

Beheizung des Chromelektrolyten indirekt durch ein Wasserbad in der Außenwanne mittels Dampf, Hochdruck-Heißwasser, Gas oder elektrischer Heizkörper.

Größere Ringbäder mit 2 m Warenring-Durchmesser erhalten zur besseren Stabilität einen auf dem Innenrand der ringförmigen Wanne laufenden Unter-

stützungsring, wodurch es ermöglicht wird, schwere Teile einzuhängen, ohne daß das sternförmige Drehgestell mit den 8 Halte- und stromführenden Armen übermäßig mechanisch belastet wird. Der Antrieb ist hierbei außen an der Wanne oberhalb des Bodens zwischen zwei Füßen auf eiserner Grundplatte montiert. Die Kraftübertragung vom schnellaufenden Antriebsmotor bis zum Zahnkranz am Drehgestell geschieht durch ein sehr hoch übersetztes Zahnradgetriebe, Kegelradpaar, Präzisionskette und Zahnritzel. Dadurch, daß sich also ein Zahnritzel am großen Zahnkranz abwälzt, wird das Drehgestell horizontal in gleichmäßige rotierende Bewegung versetzt, während ein Antrieb vom Zentrum des Drehgestelles aus infolge der langsamen Umfangsgeschwindigkeit und der langen speichenförmigen Haltearme eine ruckartige Bewegung hervorrufen würde.

IV. Vollautomatisch arbeitende Anlagen.

1. Gestreckte und hufeisenförmige Verkupferungs- und Vernicklungsautomaten.

Nach Einführung der Wander- und Ringbäder und durch weitere Produktionssteigerungen in einzelnen Industriegruppen, hauptsächlich in der Fahrrad-, Automobil- und Ofenbranche, wurde die Forderung an die Spezialfabriken für Galvanotechnik gestellt, Nahtransportanlagen zu schaffen, welche nicht allein den Fließbetrieb in galvanischen Bädern vornehmen, sondern sich auf die gesamte galvanische Arbeit von der Oberflächenreinigung bis zur Spülung und Trocknung des fertig galvanisierten Produktes ausdehnen sollten. So entstanden die ersten vollautomatisch arbeitenden Galvanisier-Anlagen für Vernicklung in Verbindung mit Wanderbädern, also nach einem langgestreckten einreihigen und doppelreihigen System.

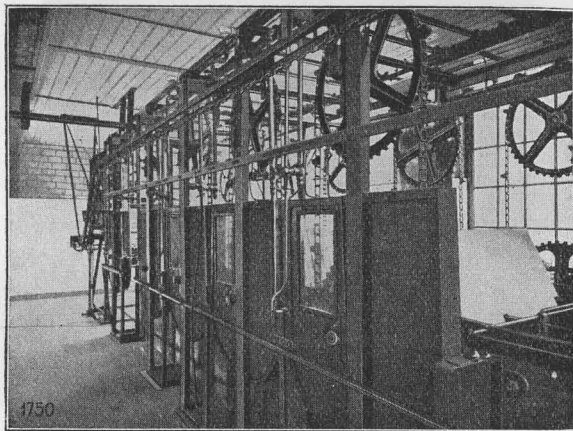


Abb. 167.

In den Abb. 167 und 168 sieht man die Einzelheiten einer solchen Anlage, mit der größere Gegenstände, aber auch kleinere nebeneinander durch die Galvanisierungsanlage geschickt werden können. Das Prinzip der Fließarbeit ist hierbei folgerichtig angewandt worden. Als Transportmittel dienen zwei parallel laufende Rollenketten, welche horizontal über den einzelnen Wannen und Bädern in Schienen geführt werden. Am Ende der Anlage laufen diese Ketten über Antriebsräder und dann über die Gesamtanlage zum Ausgangspunkt zurück wieder über Räder, die zur Führung und Kettenspannung dienen. In genau gleichen Abständen tragen die Ketten einzelne Spezialglieder mit Einkerbungen, in welche Traversen eingelegt werden. Diese sind isoliert mit Schleifkontakten und in der Mitte mit ähnlichen Tragorganen versehen, wie sie bei den Wanderbädern üblich sind. An diesen Tragorganen hängen die mit Waren bestückten Gestelle. Die Schleifkontakte gleiten dabei unter Kontakt auf über den galvanischen Bädern angebrachten Stromschienen. Da die Transportkette in gleicher Höhe über sämtliche Bäder läuft, ist kurz vor Anfang und Ende, also auf beiden Stirnseiten, eine mechanische Über-

hebevorrichtung angebracht, welche im geeigneten Moment jede ankommende Traverse mittels eines an parallel laufenden Ketten hängenden Mitnehmers senkrecht abnimmt, über ein Führungsrad in einem bestimmten Tempo überhebt und während der Abwärtsbewegung auf der anderen Seite wieder in die Kerben der horizontal laufenden Rollenkette einlegt. Diese sog. Paternoster-Überheber sind über die ganze Anlage verteilt dort angebracht, wo die Gestelle aus einem Badgefäß in das folgende übergehoben werden müssen. Die Kettengeschwindigkeit der Überheber ist dabei so abgestimmt, daß die mit Flüssigkeit behafteten Gegenstände keineswegs an der Luft antrocknen und oxydieren können.

Da bei dieser Konstruktion immerhin mit etwaigen Störungen der mechanischen Überheber gerechnet werden muß, sind zur Sicherung jeder Überhebestelle be-

sondere Signalvorrichtungen angebracht, die es ermöglichen, auf akustischem oder optischem Wege jede Fehlerquelle anzuzeigen. Außerdem sind die Signalvorrichtungen fernelektrisch mit dem Antriebsmotor der Horizontalkette verbunden und schalten diesen in jedem Falle selbsttätig aus. Nach Behebung der Störung, d. h. nach richtigem Einlegen der Traversen erfolgt das Wiedereinschalten des Antriebsmotors wiederum fernelektrisch durch Betätigung eines Druckknopfschalters, wovon mehrere über

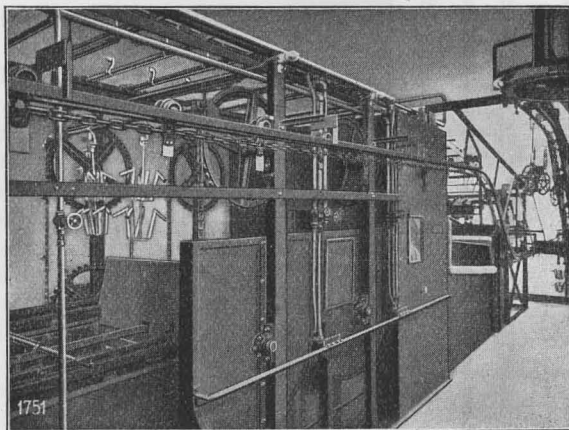


Abb. 168.

die gesamte Länge der Anlage verteilt angebracht sind¹⁾. Bei derartigen automatisch arbeitenden Anlagen können außerdem alle bekannten Einrichtungen zur Filtration und Bewegung der Elektrolyte nach den verschiedensten Systemen eingebaut werden.

Die einzelnen Arbeitsgänge einer solchen Anlage für Vernicklung von der elektrischen Entfettung über eine Vorverkupferung bis zur Trocknung der fertigen Gegenstände zeigt die schematische Darstellung (Abb. 169). Die einzelnen, vollkommen automatisierten Operationen sind

- | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| 1. Elektrolytisches Entfetten, | 5. Cyanidisches Verkupfern, | 9. Vernickeln, |
| 2. Kaltspülen, | 6. Kaltspülen, | 10. Kaltspülen, |
| 3. Neutralisieren, | 7. Neutralisieren, | 11. Heißspülen, |
| 4. Kaltspülen, | 8. Kaltspülen, | 12. Trocknen. |

Dabei wird folgendermaßen gearbeitet: Der an der Einhängestelle postierte Mann übernimmt die bereits auf den Gestängen aufgereihten und vorentfetteten Gegenstände und hängt sie an die in gleichmäßigem Tempo auf ihn zukommenden Traversen. Diese sind so ausgestattet, daß sie 1, 2 oder 3 Gehänge aufnehmen können, je nachdem, ob es sich um eine einreihige, zweireihige oder dreireihige Anlage handelt. Der erste Überheber nimmt die so aufgehängte Ware an der Horizontalkette

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 472 092, Zusatzpatent zu DRP. 471 260 v. 21. 2. 1926.

mit der Traverse ab, hebt über und setzt die Traverse wieder auf die Horizontal-kette im elektrolytischen Entfettungsbad. Die Länge der einzelnen Wannen, in welchen die verschiedensten Operationen vorgenommen werden, richtet sich dabei

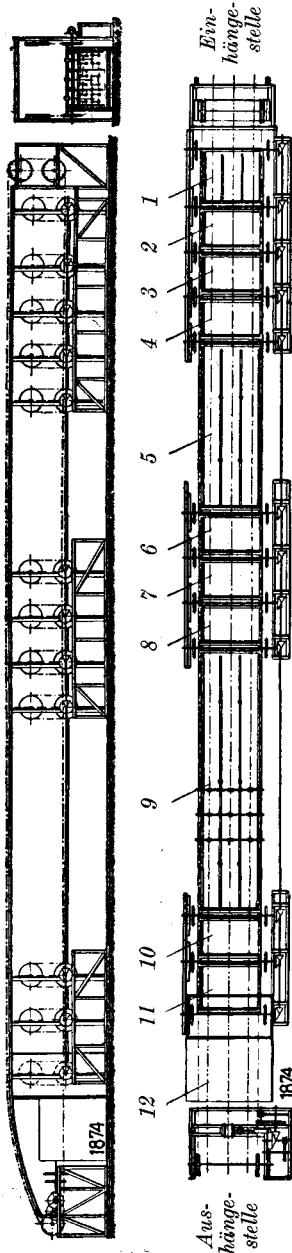


Abb. 169.

nach den einzelnen Expositionszeiten. Am Ende der Wanne des Entfettungsbades übernimmt der zweite Überheber die Traverse und setzt sie im Kaltspül-Behälter ab, wo die Reste des alkalischen Elektrolyten abgespült werden. Der dritte Überheber bringt die Ware in ein mit schwacher Säure angefülltes Gefäß, wo die letzten Spuren des Entfettungsbades neutralisiert werden. Durch einen weiteren Überheber gelangt die Ware in den nächsten Kaltspülbehälter, bevor sie im nachfolgenden Vorverkupferungsbade den ersten galvanischen Niederschlag auf völlig fettfreier Oberfläche erhält. Die Zusammensetzung des alkalischen Vorverkupferungsbades muß so sein, daß bei Anwendung einer entsprechenden Stromdichte ein glatter Niederschlag erhalten wird, der ein Kratzen erübrigt, weil sich dieses in der Anlage nicht ausführen läßt. Hinter dem Kupferbad sind wieder zwei Kaltspülgefäße und dazwischen ein Neutralisierungsgefäß angeordnet, ehe die Ware ins Nickelbad übergehoben wird. Das Nickelbadgefäß weist die größte Länge in der Anlage auf, weil in diesem die längste Expositionszeit angewendet wird. Man arbeitet dabei, wie in den Wander- oder Ringbädern, mit hochkonzentrierten Lösungen bei $40-45^\circ$ und Stromdichten bis zu 2 A/dm^2 , hält den Elektrolyten in ständiger Bewegung durch Einblasen von Druckluft und sorgt für eine einwandfreie Filtration zur Erzielung eines glatten, duktilen, porenfreien und gleichmäßigen Niederschlages. Hinter dem Nickelbad folgen ein Kalt- und ein Heißwassergefäß, und schließlich übergibt der letzte Überheber die Ware dem Trockenofen. An der Aushängestelle nimmt wieder ein Mann die fertige Ware mit dem Gestänge von der Traverse und übergibt sie einem Transportband, das sie zur Poliererei befördert, während die Traversen mit der Horizontal-Transportkette über ein Umkehrtrad oberhalb der Anlage zur Einhängestelle zurücklaufen¹⁾.

Die Länge solcher Vollautomaten schwankt zwischen 15 und 50 m je nach Leistung und je nach dem gewünschten Metallbelag.

Die Ersparnisse an Arbeitskräften sind bedeutend. Infolge der Mechanisierung der galvanischen Arbeit kann damit gerechnet werden, daß ein Ausschuß fast ganz verschwindet; jedenfalls liegen Urteile aus der Praxis vor, daß bei derartigen Anlagen, die laufend

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 471 260 v. 21. 2. 1926.

kontrolliert und peinlich sauber gehalten werden, der Ausschußwert stets unter 1% liegt.

Um weiteren Forderungen aus der Praxis gerecht zu werden, sah man sich gezwungen, andere Konstruktionen zu entwickeln, die noch einfacher und sicherer arbeiten und weniger Platz beanspruchen sollten. In Fällen, wo der Platz es nicht erlaubte, langgestreckte Anlagen unterzubringen, ist man, zuerst in Amerika, dazu übergegangen, derartige Anlagen in Hufeisenform zu bauen, und zwar so, daß möglichst die Eingängestelle neben der Aushängestelle zu liegen kam. Es war dabei ganz gleich, ob beide Stellen an einer Stirnseite lagen oder auf einer der beiden Längsseiten. Das ganze System besteht wiederum aus einer Horizontalkette und Überhebern. Diese sind aber Kurvenüberheber, einseitig oder doppelseitig arbeitend.

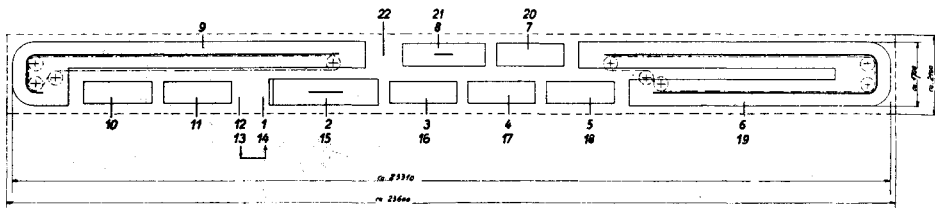


Abb. 170.

Die Transportkette besteht nur aus einem einzigen Kettenstrang, jedoch mit Wendung und Rückgang in derselben Ebene. Die Kette läuft also nicht, wie bei dem zuerst geschilderten Automaten, oberhalb der Anlage zurück, sondern in derselben Ebene über horizontal liegende Wenderäder. Dieses Kettensystem besteht aus einzelnen aneinander gereihten Stahlgliedern, und zwar abwechselnd aus einem offenen und einem vollen Gliede. Die vollen Glieder sind mit horizontal gelagerten gehärteten Stiften versehen, welche rechts und links Rollen tragen, womit die Kette in parallelen Leisten aus Stahl geführt wird. Ferner besitzt die Kette vertikal stehende Stifte, die die Glieder zusammenfassen, aber noch zwei weiteren Zwecken dienen. Erstens tragen sie Rollen, welche eine Seitwärtsbewegung der Kette verhindern, und zweitens führen sie die konisch geformten Stifte, welche die Rahmenträger aufnehmen. Die von den vertikalen Stiften getragenen Rollen greifen in das Kettenrad am Ende des Transporteurs ein und erteilen dadurch der Kette ihre Bewegung. Die Teilung ist im allgemeinen 4". Alle Kettenteile sind maschinenbearbeitet, also kalibriert, so daß entsprechende Teile auswechselbar sind.

Die Ausführung der Anlage ist aus den Abb. 170 und 171 ersichtlich. Prinzipiell werden bei dieser Anlage die Wannen mit größter Längsausdehnung in Hufeisenform gebaut, um so innerhalb der Flüssigkeit die Warengestelle umkehren zu lassen und dadurch die Anlage in der Längsrichtung auf ein Minimum zu begrenzen. Der Vorteil gegenüber der zuerst geschilderten Anlage besteht weiter darin, daß als Transportorgan oberhalb der Bäder nur eine einzige Kette in Frage kommt und die losen Traversen durch Spezialhängevorrichtungen ersetzt werden, die aber dieselbe Funktion wie die Traversen ausüben müssen, d. h. sie tragen die Ware und stehen mittels Schleifkontakten auf einer Stromschiene unter Strom, greifen mit einem besonders konstruierten Kopf in gleichmäßig angeordnete Mitnehmerstifte der Transportkette ein und werden durch die Kurvenüberheber von einem zum anderen Behälter übergehoben. Diese Überheb-Mechanismen sind über Kopf verlegt und so eingerichtet, daß sie zwei benachbarte Wannen überbrücken. Die Überhebarme bewegen sich synchronisch zu der Transportkette, denn sie wird durch den gemeinsamen Transportantrieb durch Vermittlung eines Reduktionsgetriebes in Gang gesetzt. Die

Überhebarme sind ferner an ihren Eingriffsenden mit nach zwei Seiten herausstehenden Stiften versehen, von denen der innere Stift einen mit Kugellager versehenen Überwurf trägt, welcher dadurch, daß er in einer Führungskurve eines Führungsrahmens läuft, dem Eingriffsende des Überhebarmes einen bestimmten Weg vorschreibt. Der nach außen hervorstehende Stift dagegen kommt in Eingriff mit einem hakenförmigen Kopfteil des Rahmenträgers, hebt denselben schnell empor, trägt ihn aufwärts und über das Ende der Wanne hinweg und setzt ihn dann

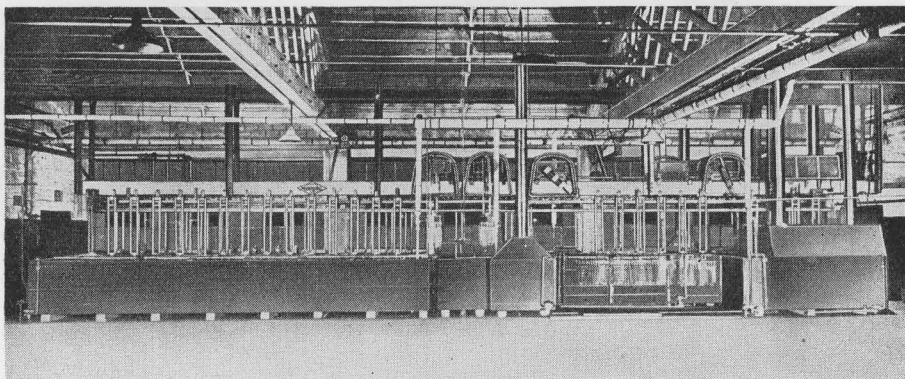


Abb. 171.

wieder auf die Transportstifte der Transportkette am Anfang des nächstfolgenden Prozesses. Der Überhebarm vervollständigt danach seinen Kreislauf, indem er zurückkehrend wieder den vorliegenden Aufhängerahmen aufnimmt und überhebt. Die Entfernung der Rahmenträger auf der Transportkette ist durch die Teilung der konisch geformten Transportstifte genau begrenzt.

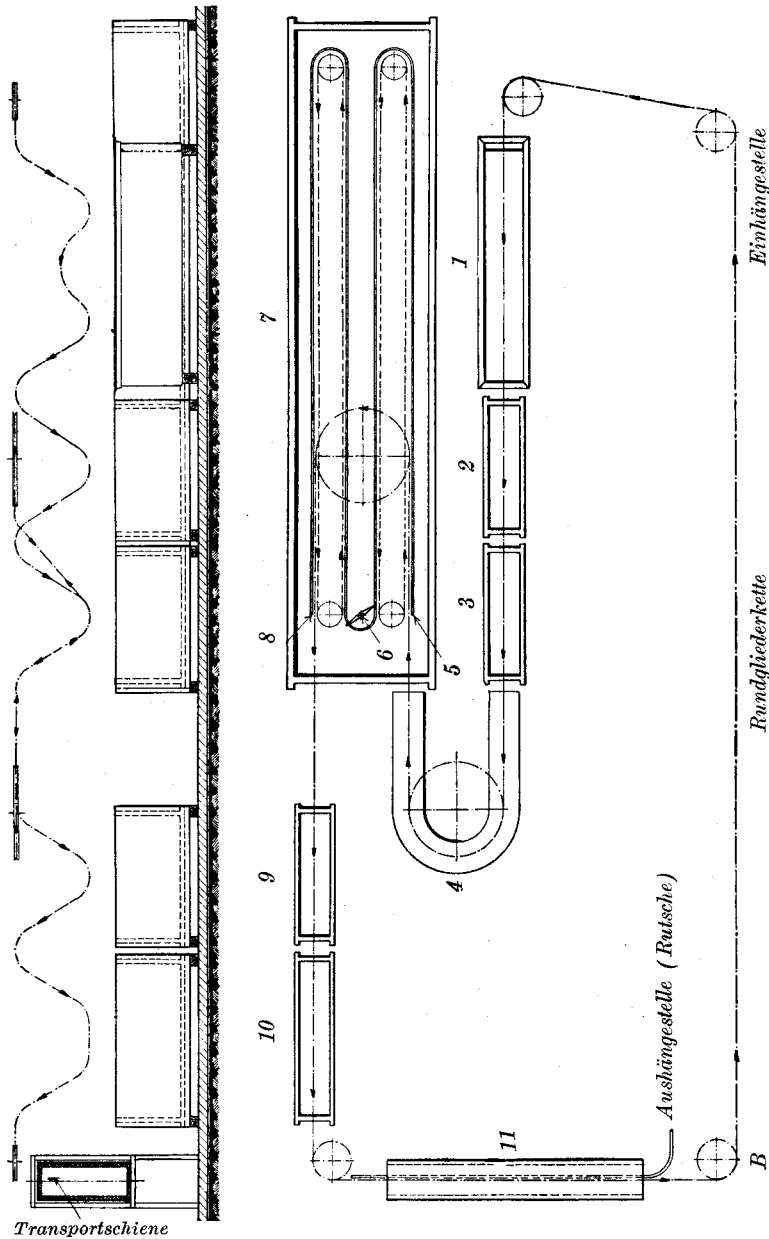
Da bei dieser Anlage Anoden- und Kathodenseite vollständig getrennt sind, weil die Kathodenschienen oben am Traggerüst und der Bewegungsvorrichtung montiert sind und die Anodenarmatur auf den Badwannen liegt, muß der Stromverlauf unbedingt von der Anode durch den Elektrolyten zur Kathode erfolgen, ohne daß eine Körperschlußgefahr besteht.

Um bei sehr starken Niederschlagsschichten, die bei Nickel beispielsweise 60 und mehr Minuten Galvanisierungszeit beanspruchen, nicht Wannen von allzu großen Längsmaßen herstellen zu müssen — wodurch wiederum die Gesamtausdehnung der vollautomatischen Anlage zu groß würde —, greift man nun wieder zur Wanderbadkonstruktion zurück, verdoppelt jedoch den Weg der wandernden Ware innerhalb des Elektrolyten, indem man zwei Kettensysteme in derselben Wanne parallel arbeiten läßt. Bei dieser Konstruktion bleibt die Ein- und Aushängestelle ebenfalls an einer Wannen-Stirnseite bestehen. Außerdem besteht hierbei die Möglichkeit, gleich ein zweites Kreistransport-System mit in den Galvanisierprozeß einschalten zu können, wobei die gesamte Galvanisierarbeit vollkommen selbsttätig erfolgt und die Bedienungsmannschaft durch Verlängerung des Zubringer-Transporteurs die Bedienung der Transportkette in einem Nebenraum vornehmen kann.

Ein solcher Galvanisier-Automat für Vernicklung ist aus Abb. 172 und 173 ersichtlich. Die Hauptmerkmale sind:

1. Kombination von Hufeisen- und Winkelform.
2. Das Nickelbad ist im Doppel-Wanderbadsystem gebaut, d. h. vierfache Ausnützung der Badlänge durch Einbau von zwei horizontal laufenden Ketten-systemen.

3. Kombination der Kreistransporteur- und Transportkette über der Gesamtanlage durch Spezialkonstruktion einer Rundgliederkette mit Mittelrollenführung.



Rundgliederkette

Abb. 172.

Diese Anlage automatisiert folgende Arbeitsgänge (s. Plan):

1. Elektrolytische Entfettung mit gleichzeitiger Vorverkupferung.
2. Kaltspülen.
3. Neutralisieren in schwach angesäuertem Wasser.

4. Spülen durch Abspritzen mit kaltem Wasser.
5. Einhängen in das Nickelbad.
6. Überleiten der Warengestelle von der ersten zur zweiten Transportkette innerhalb des Nickelbades.
7. Vernickeln.

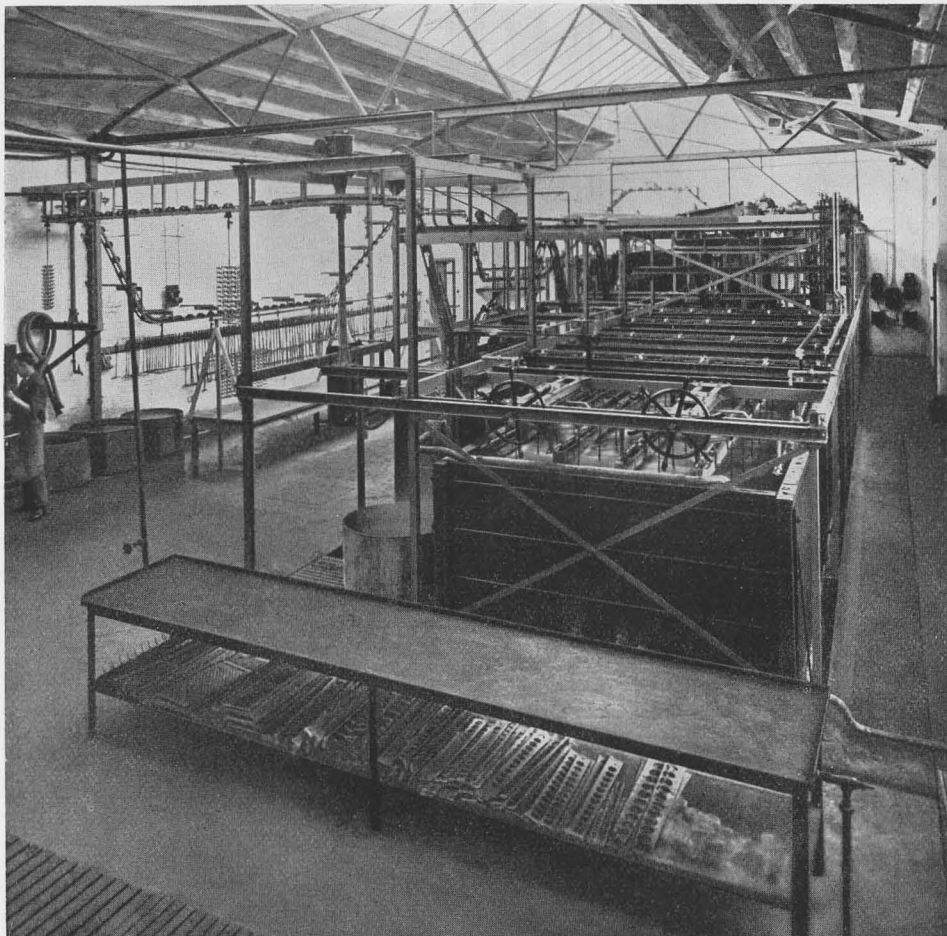


Abb. 173.

8. Aushängen aus dem Nickelbade.
9. Kaltspülen.
10. Heißspülen.
11. Trocknen im Durchgangsofen.

Das Transportsystem besteht bei dieser Anlage aus einer neuartig ausgebildeten Schiffskette aus Rundgliedern, welche in Abständen von je 240 mm ein auswechselbares Führungsstück mit in der Mitte laufenden rechts und links angeordneten Rollen tragen. Geführt wird die Kette mit den Rollen in zwei parallel laufenden Winkleisenschienen, die bei Steigung der Kette zwei weitere oberhalb laufende

Schienen tragen. Wende- und Antriebsräder sind horizontal laufend angeordnet und ebenfalls speziell zur Kette passend ausgeführt. Durch Verwendung von hochwertigem Stahl hat die Kette eine verhältnismäßig geringe Abnutzung und kann durch Auswechslung neuer Kettenglieder zwischen zwei Führungsstücken immer genau nachkalibriert werden. Durch Ausbildung dieses Transportsystems als Rundgliederkette mit Mittelrollenführung wird ein leichtes gleichmäßiges Laufen über scharfe Bogen und Krümmungen bei kleinen Geschwindigkeiten (etwa 1,5 m/min) ermöglicht. Gleichzeitig kann die Kette als Kreistransporteur in andere Räume weitergeführt werden.

Die aus Abb. 173 ersichtliche Anlage umfaßt den gesamten Galvanisierprozeß in einer Herdfabrik. Die Spezialkette durchläuft dabei eine Strecke von etwa 85 m Länge.

Die Vorreinigung wird hierbei in einer sog. Metallwaschmaschine vorgenommen, auf welche in einem späteren Artikel näher eingegangen wird. Auf der Abbildung ist nur das eine Ende derselben sichtbar.

Alle aus der Waschmaschine naß ankommenden Herdteile werden von Hand in verdünnte Schwefelsäure getaucht, um etwaigen leichten Rostanlauf auf der geschliffenen Gußoberfläche abzuweizen, danach in kaltem Wasser gespült, in Entfettungslauge getaucht und dann auf die Warengestelle gehängt. Da die Einhängestation der Warengestelle an die Transportkette sehr weit vom elektrolytischen Entfettungsbade (im vorliegenden Falle etwa 7,5 m = 5 Minuten) entfernt liegt, müssen die Herdteile zur Vermeidung der Oxydation während dieser Zeit durch Tauchen in eine schwach alkalische Lösung geschützt werden. In Abständen von je 2,4 m ist jeweils ein Führungsstück mit einem „Abreißhänger“ ausgerüstet, in welchem ein Warengestell mit besonders geformtem Kopfstück eingehängt wird. Der Abreißhänger ist patentamtlich geschützt und besteht aus einer federnden Klaue, die sich bei Aufsetzen der Gestelle auf die Warenschienen des Entfettungs- und Nickelbades selbsttätig öffnet und das Warengestell durch Abreißen freigibt. Am Ende der Warenschiene des betreffenden Bades hängt sich das Kopfstück des Warengestells wieder selbsttätig in den Abreißhänger ein und dieser transportiert es weiter¹⁾. Entfettungsbad und Nickelbad haben eigene horizontallaufende Transportketten mit verminderter Durchlaufgeschwindigkeit, die in gleichen Abständen Mitnehmer tragen. Diese Mitnehmer schieben die Kopfstücke der Warengestelle auf einer hochkantstehenden Kontaktschiene aus Flachkupfer, genau wie beim Wanderbade, längs zwischen den Anoden durch das elektrolytische Bad. Während des Galvanisierprozesses läuft die Rundgliederkette leer über das Bad und nimmt am Ende, wie bereits oben geschildert, das Warengestell wieder mit. Nach beendeter Trocknung rutschen die Warengestelle von der Transportschiene im Ofen bis in greifbare Höhe herunter. Nach Abnahme der vernickelten und getrockneten Herdteile werden die leeren Gestelle von Punkt B (s. Plan!) durch die Rundgliederkette nach der Einhängestelle zurücktransportiert.

2. Versilberungsautomat.

Die Weiterentwicklung der vollautomatisch arbeitenden Anlagen brachte auch eine Vervollkommnung auf dem Gebiete der elektrolytischen Versilberung mit sich. Leicht versilberte Tafelgeräte, insbesondere Tablettts, wurden seit einigen Jahren schon von Großfirmen dieser Branche in erheblichen Mengen hergestellt. Man benutzte bisher dazu Bäder von hohem Silbergehalt und mit der sog. „Schlittenbewegung“, wobei die Ware im Bade hin- und hergezogen wurde, um einen gleich-

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.: DRP. 483 313 v. 4. 3. 1928.

mäßigen, festhaftenden Silberniederschlag in kürzester Zeit zu erhalten. Als Grundmetalle kommen Messing, Neusilber und Alpaka in Frage. Da aber diese Legierungen sich ohne weitere Vorbehandlung nicht einwandfrei versilbern lassen, muß eine Zwischenbehandlung mit Quecksilberlösungen eingeschaltet werden. Die Dauer dieser Quecksilberbehandlung darf sich jedoch nur auf einige Sekunden erstrecken, weil sonst das Grundmetall angegriffen wird und der Hochglanz darunter leidet. Aus diesem Grunde hatte man lange gezögert, solche Anlagen automatisch arbeiten zu lassen, bis es nach langen Vorversuchen gelang, auch das Problem der automatischen Gestaltung der Verquickungszone zu lösen. Diese besteht aus einem U-förmigen Kanal, durch den die Ware läuft. An beiden Seiten sind Düsen angebracht, welche die vorbeilaufenden Waren allseitig mit Quickbeize in feinverteilterm Zustande benetzen, wie dieses sonst in gleicher Weise beim Eintauchen von Hand geschieht. Unter dem nach dem Boden zu trichterförmig zulaufenden Kanal steht

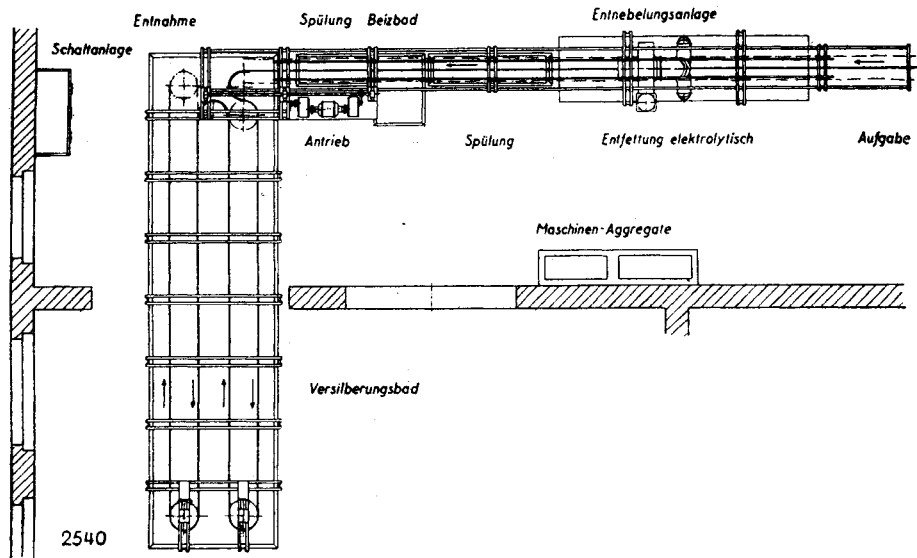


Abb. 174.

ein Sammelgefäß, in welches die überflüssige Quickbeize zurückläuft. Von dort saugt ein kontinuierlich arbeitendes Pumpwerk die Lösung an und drückt sie durch eine Rohrleitung zum Düsensystem. Durch Einbau von Ventilen kann der Flüssigkeitsstrom beliebig geregelt werden. Ein solcher Vollautomat für Versilberung von Tafelgeräten ist in den Abb. 174 und 175 gezeigt.

Durch die Raumverhältnisse bedingt, mußte die Anlage in Winkelform aufgestellt werden, wobei den einen Schenkel die Entfettung, Beizung und Spülung mit dem Transportorgan bilden, während der andere Schenkel das 10 m lange mit etwa 17000 Liter Badlösung gefüllte Silberbad einnimmt. Bei dieser Anlage sind wiederum neue Ausführungen der Transportorgane, und zwar als Zubringerkette eine in 2 Strängen parallel laufende Rollenkette gewählt worden, welche in gleichen Abständen Querträger enthält, an denen die Warengestelle durch die einzelnen Bäder hindurchgezogen werden. Die schon in heißer Lauge vorgereinigten und teilweise gekratzten Gegenstände wandern unter Kontakt an den Querträgern durch das elektrolytische Entfettungsbad, werden in fließendes Wasser eingetaucht,

darauf verquickt und, bevor sie in dem Silberbad abgesetzt werden, noch gründlich gespritzt und gespült, um sofort alle Spuren der Quickbeize zu beseitigen. Durch die Konstruktion bedingt, setzen sich die Warengestelle im Silberbad erst auf einer halbkreisförmigen Kurve ab, von wo sie mittels Transportfinger direkt auf die horizontallaufende Wanderbadkette geschoben werden. Die Kette selbst ist hierbei Transport- und Kontaktorgan. Es fehlen also Kontaktschiene, Kontaktwagen und Mitnehmer. Dafür ist jedes Kettenglied mit einer seitlich vorspringenden Nase versehen, welche jeden auf die Kette geschobenen Warenträger mitnimmt. Der Grund zu dieser Anordnung ist der, daß beim Wechsel der zu versilbernden Waren in bezug auf die seitliche Ausdehnung eine Geschwindigkeitsänderung der Silberbadkette durch Verstellung eines stufenlos regelbaren Getriebes

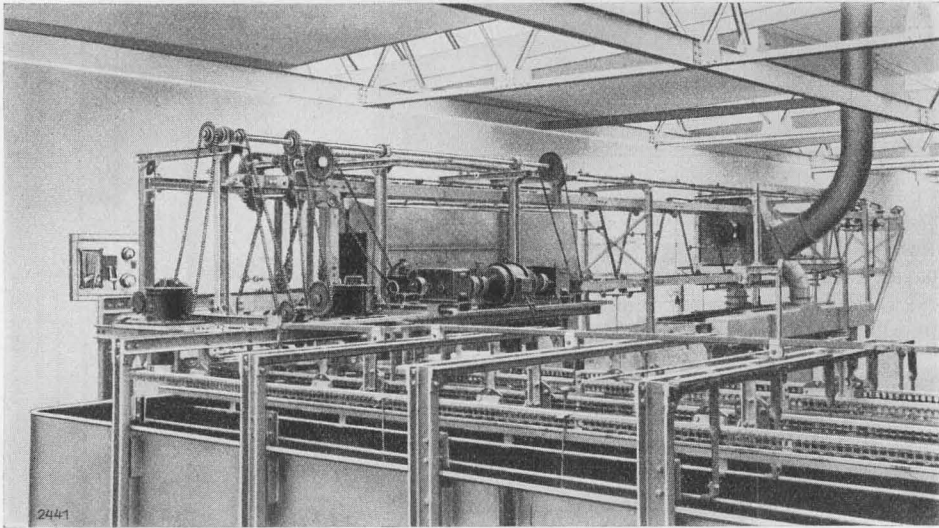


Abb. 175.

vorgenommen werden kann, um das Silberbad stets voll zu beschicken. Infolge der hohen Produktion von täglich etwa 10 000 Stück durchlaufenden Warengestellten und einer Versilberungsdauer von etwa 15 Minuten mußte die Doppel-Wanderbadkette auf etwa 40 m Länge festgelegt werden. Die Entnahme der versilberten Gegenstände erfolgt hier von Hand. Es ist aber auch möglich, die Warengestelle mit den fertig versilberten Teilen einem Kreistransporteur zum mechanischen Transport durch Spülbäder und über Kratzmaschinen bis zur Ofentrocknung zu übergeben.

3. Automaten mit getrennten Zubringer- und Badketten.

Der Aufschwung der Auto-Industrie in den letzten Jahren und die Automatisierung der Fertigung und Montage nach dem Fließsystem stellte auch an die Galvanisierung von Autoteilen sehr große Ansprüche. Bei einer täglichen Produktion von beispielsweise 400 und mehr Personenwagen fallen Tausende von allen möglichen Autoteilen in den verschiedensten Größen vom Kühlerrahmen bis zur Türklinke an, die mit starken korrosionsschützenden Niederschlägen hauptsächlich in der Reihenfolge Nickel-Kupfer-Nickel-Chrom bis zu 45 μ für Eisen- und Stahlteile

versehen werden müssen. Derartige Mengen zu galvanisierender Waren können aber nicht mehr durch Handarbeit bearbeitet werden, denn die Maschine arbeitet

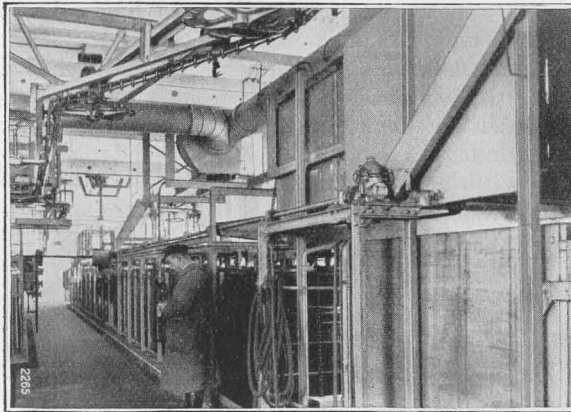


Abb. 176.

hierbei sicherer und genauer; es wird also bei Einsparung von Arbeitskräften damit ein gleichmäßiger und solider galvanischer Niederschlag hergestellt, der allen Anforderungen genügt.

Da für derartige Zwecke im allgemeinen genügend lange Räume zur Verfügung stehen bzw. gebaut werden, konnten auch hier die vollautomatisch arbeitenden Galvanisieranlagen in langgestreckter Form gewählt werden. Da jedoch Galvanisierzeiten bis 60 Minuten und darüber bei höchsten Stromdichten für starke korrosionsschützende Niederschläge notwendig sind, war darauf zu achten, daß die Längenmaße der einzelnen Galvanisierwannen nicht ins Endlose gingen. Im allgemeinen kam deshalb die Dreiteilung der Durchzugsbahnen zur Anwendung, d. h. zwei endlose Kettensysteme über den galvanischen Bädern bringen die Waren im festgelegten Durchzugstempo von der einen zur anderen Stirnseite, wobei die eine Kette auf dem halben Wege der Rückführung die Kopfstücke der Warengestelle auf die Führungsschienen der zweiten Kette gleiten läßt, wo sie am Ende wieder umkehren und zum anderen Wannenende wandern. Immerhin sind trotzdem Großautomaten für zwei Galvanisierarten in einem Arbeitsgang bis zu einer Länge von etwa 50 m gebaut worden, wobei der größte Wanneninhalt etwa 38 000 Liter Elektrolyt beträgt.

Derartige Anlagen sind bis 4 m hoch und müssen daher in 2 m Höhe Lauf- und Bedienungsgänge erhalten, die an einer Seite an der ganzen Anlage entlangführen und mit Leitern bestiegen werden können.

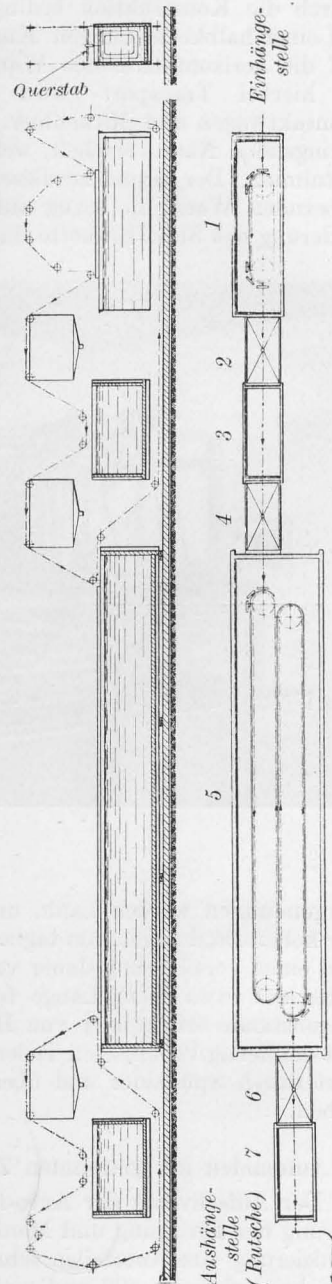


Abb. 177.

Aus Abb. 176 und 177 ist ein derartiger Vollautomat für die Verkupferung von Automobilteilen ersichtlich.

Als Transportorgan von einem zum anderen Bade dienen wiederum zwei parallel laufende Präzisions-Rollenketten, welche in genauen Abständen Traversen tragen. An diese Traversen werden die Warengestelle mit speziell ausgebildeten Kopfstücken angehängt. Erstmalig bei dieser Konstruktion hängen die Gestelle mit der Breitseite zur Transportrichtung und werden am Eingang eines jeden galvanischen Bades auf einer halbkreisförmigen Kontaktschiene abgesetzt. Im nächsten Moment schiebt ein Mitnehmer der Wanderbadkette das Kopfstück im Viertelkreis, also um 90° , in die Längsrichtung, so daß beim Baddurchgang die Breitseite den Anoden zugekehrt ist. Am anderen Ende des Bades wird das Gestell wieder um 90° gedreht, so daß die daran vorbeistreichenden Traversen der nächstfolgenden Transportkette das Kopfstück des Gestelles erfassen, hochheben und weiter transportieren können. Das genaue Absetzen zeigt Abb. 178. Man sieht deutlich, wie das Kopfstück auf die hochkantstehende Kontaktschiene aufsetzt und die Traverse sich aus dem Träger aushakt.

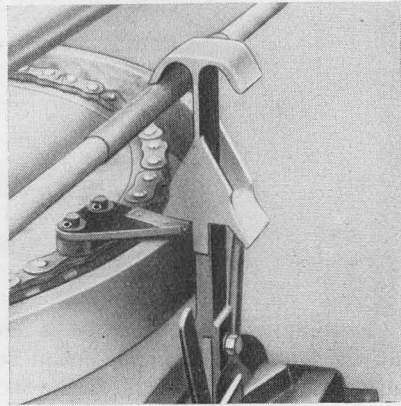


Abb. 178.

Weil aber beim Absetzen auf die nächste Kontaktschiene der Doppelhaken des Kopfstückes in falschem Eingriff steht, muß auf dem Transportwege zwischen zwei Bädern, wo die Gegenstände abgesetzt werden und in verlangsamtem Tempo durchwandern, eine Wendevorrichtung eingebaut werden. An dieser Stelle wird das Kopfstück auf eine Schiene gesetzt und horizontal im Halbkreis herumgeführt, so daß die über der Wendevorrichtung leerlaufende Traverse sofort das am Ende der Schiene um 180° gedrehte Kopfstück in richtiger Weise wieder mitnehmen und auf der Schiene des nächstfolgenden Bades absetzen kann.

Die einzelnen Arbeitsgänge sind aus dem Schema ersichtlich. Nach dem Verkupfern kommen die Autoteile zum Verdichten des Niederschlages und zum Glänzen auf Poliermaschinen, um dann im nächsten Automaten entfettet und vernickelt zu werden.

4. Verchromungs-Vollautomaten.

Hand in Hand mit der Vernicklung in Großbetrieben mußte auch die Verchromung gehen, d. h. auch hier war es notwendig, die einzelnen Arbeitsgänge zu automatisieren. Die Vorteile der Vollautomatisierung treten bei der Verchromung ganz besonders in Erscheinung:

1. Sauberes und hygienisches Arbeiten für den Bedienungsmann. Keine Berührung mit Chrombadnebeln oder Spülwasser. Die elektrolytische Entfettung, Spülung und Trocknung ist vollautomatisch eingegliedert.
2. Erhöhte Streufähigkeit durch die beim Wandern der Ware verursachte Veränderung des Streuwinkels der Stromlinien, so daß auch in ziemlich starken Vertiefungen eine einwandfreie Deckung mit Chrom erzielt wird.
3. Vollkommen gleichmäßige Metallaufgabe durch zwangsläufige Gleichmäßigkeit der Expositionsdauer und Strombestrahlung.

4. Verminderung von Ausschuß durch zwangsläufige Einhaltung der günstigsten Arbeitsbedingungen.
5. Wegfall laufender Stromregulierung.

Je nach der Produktionsmenge arbeitet man mit Einreihen- oder Doppelreihen-Vollautomaten.

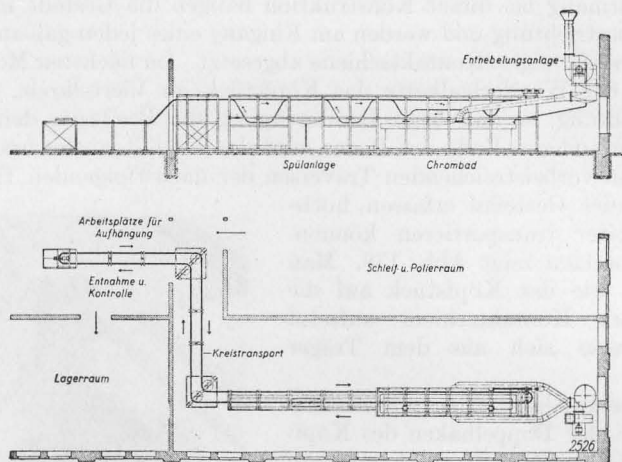


Abb. 179.

Ein einreihiger Automat ist in Abb. 179 und 180 wiedergegeben. Dieser Automat hat als Transportorgan die schon bei Besprechung der „Galvanisierung von Ofenteilen“ angeführte Rundgliederkette mit Mittelrollenführung, jedoch fehlen hierbei

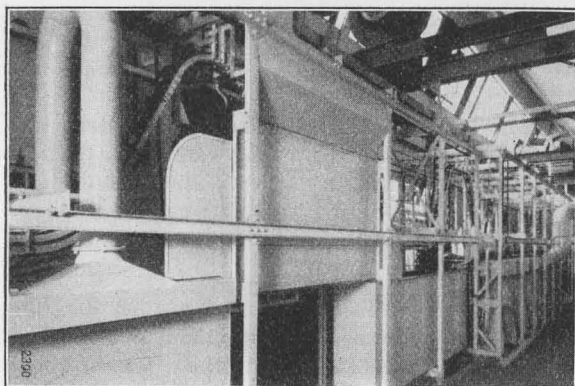


Abb. 180.

die Abreißhänger, weil das Absetzen auf die Warenschiene nur im Chrombad erforderlich ist. Es genügt ein Kopfstück, wie es bereits gezeigt wurde. Die Transportkette ist hierbei als Kreistransporteur ausgebildet und führt in einen Nebenraum, wo in einer Schleife das Abnehmen der Ware von den Gestellen und Neuansetzen und Anhängen an die Rundgliederkette erfolgt. Elektrolytisch entfettet wird hier nicht, weil die zur Verchromung kommenden Teile einzeln von Hand vor-

gereinigt werden. Die Transportkette bringt die Ware ins Chrombad, setzt sie auf der Warenschiene ab und läuft leer bis zum Ende der Warenschiene im Bogen über dieser. Die Fortbewegung der Waren innerhalb des Chrombades geschieht wiederum durch eine horizontal laufende Wanderbadkette mit in gleichen Abständen aufgesetzten isolierten Mitnehmern, die die Kopfstücke auf der hochkantstehenden Flachkupferschiene in der Längsrichtung mitten durch das Bad bis zum Ende der Warenschiene führen, wo die von oben kommende schnellerlaufende Rundgliederkette das

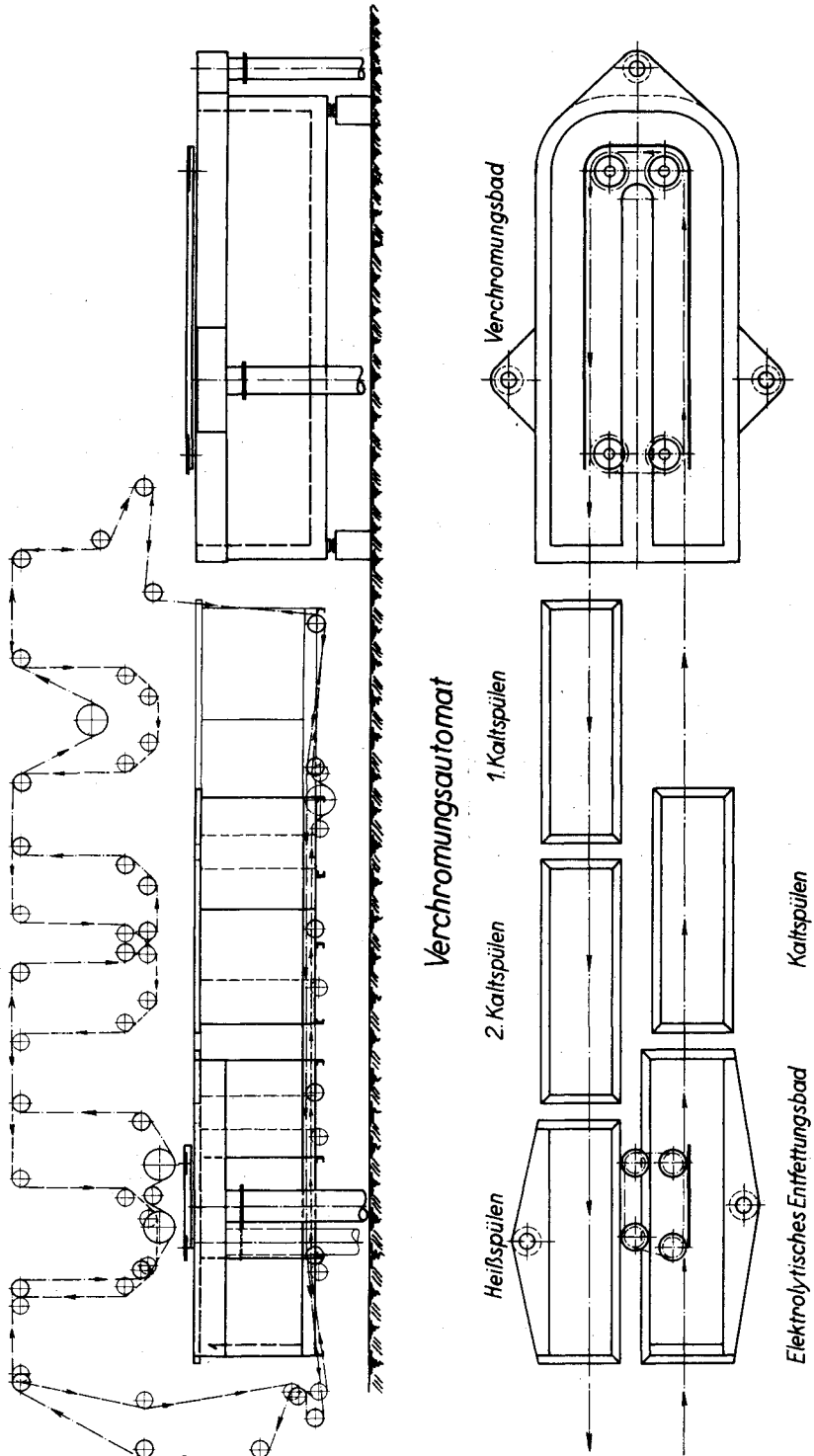


Abb. 181.

Kopfstück erfaßt, hochhebt und im Bogen in das nächstfolgende Spülwasser eintaucht. Von dort wandert die Ware durch einen Spritzkanal und verläßt nach Eintauchen in heißes Wasser den Automaten, bis im Nebenraum die Abnahme der auf dem Wege getrockneten Waren erfolgt. Um Spülwasser im Spritzkanal zu sparen, sind Ventile angebracht, die durch Mitnehmer das Ein- und Ausschalten bewirken. Die Geschwindigkeit der Rundgliederkette ist mit der Wanderbadkette so abgestimmt, daß die Verchromungszeit im Mittel 5 Minuten beträgt. Ein stufenlos

regelbares Getriebe kann aber die Geschwindigkeit zwischen 3 und 6 Minuten regulieren.

Soll die Verchromung auf maschinelltem Wege im engbegrenzten Raume erfolgen, dann ist eine hufeisenförmige Ausführung von Vorteil. In Abb. 181 sieht man die Ausbildung mit hufeisenförmigem Chrombad und einer elektrolytischen Vorentfettung mit Zwischenspülung. Das hat den Vorteil, daß sperrige und stark profilierte Teile im Chrombad sofort decken und ein hochglänzender Chromniederschlag sofort erhalten wird, also matte Stellen vermieden werden. Der freie Raum zwischen der Spülung nach der Entfettung und vor dem Eintritt in das Chrombad wird zum Aufhängen von Waren benutzt, die aus Spritzguß bestehen. Die Artikel dürfen keineswegs vorher elektrolytisch entfettet werden, da hierdurch die polierte Oberfläche angegriffen würde. Als Zubringerkette ist hier wieder die parallel laufende Präzisions-Rollenkette mit Traversen vorgesehen, weil sie infolge der Präzisions-Ausführung den wenigsten Verschleiß und daher die größte Lebensdauer hat.

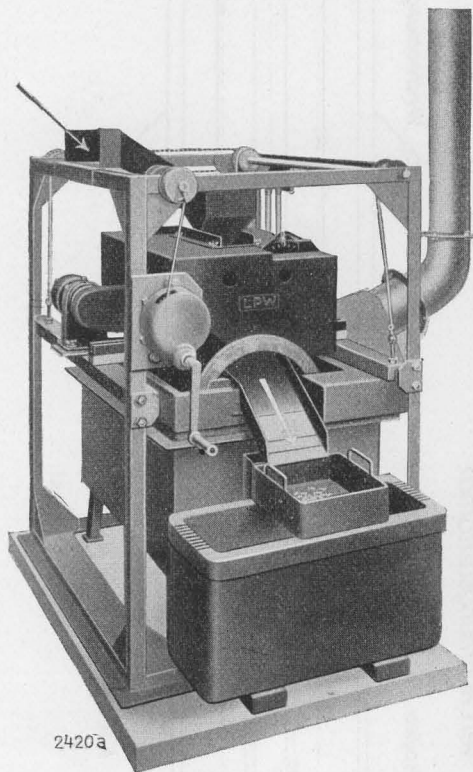


Abb. 182.

In Fällen, wo außerordentlich große Mengen verchromt werden sollen, bildet man die Chromautomaten als Doppel-Automaten mit getrennt arbeitenden Chrombädern aus. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die Anschaffungskosten geringer werden, als wenn man zwei einzelne Automaten aufstellt, weil die Zubringerketten auf einer Traverse gleich zwei Gestelle in derselben Zeit transportieren können. Ferner nimmt ein solcher zweireihiger Automat viel weniger Platz ein als zwei einreihige. Da jedes Chrombad für sich allein arbeitet, können also zu gleicher Zeit zwei verschiedene Warengattungen verchromt werden, denn jedes Bad hat seine eigene Stromquelle und kann entsprechend der eingehängten Oberfläche in der Spannung und Stromstärke reguliert werden.

Unter die Verchromungsautomaten ist auch der im Kapitel „Chrom“ in Teil II C näher beschriebene Verchromungs-Trommel-Automat (Abb. 182) zur Verchromung von Massenware zu rechnen.

5. Massen-Galvanisier-Automat.

Jahrzehntelang galvanisierte man Massenartikel in Trommel-, Glocken- und Schaukelapparaten verschiedenster Konstruktion und Größe, bis es gelang, einen Massengalvanisierautomaten zu entwickeln und damit dem vielfachen Bedürfnis, für diesen Zweck vollautomatisch arbeitende Apparate zu bauen, Rechnung zu tragen.

Der Massen-Galvanisier-Automat erfüllt alle Funktionen vom Entfetten über das Spülen und Galvanisieren bis zum Trocknen der Massenware. Dabei ist die Galvanisierungszeit variabel einzustellen, und zwar in 9–10 Stufen von 20 bis

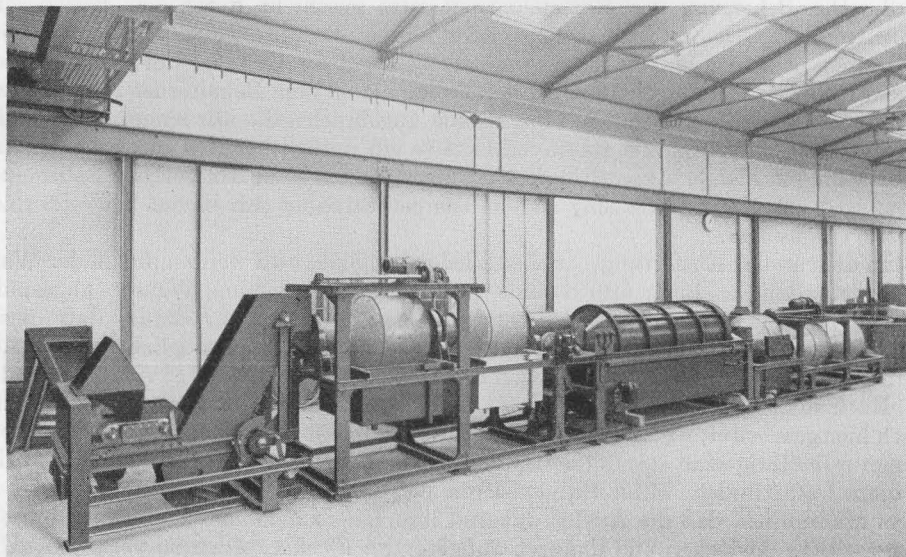


Abb. 183.

180 Minuten Dauer. Abb. 183 zeigt einen derartigen Automaten, der sich aus vier Abteilungen zusammensetzt, nämlich Beschickung, Entfettung, Galvanisierung und Spülung.

Die Beschickungs-Vorrichtung hat den Zweck, dem Automaten die zu galvanisierenden Massenartikel fortlaufend und in den gewünschten Mengen zuzuführen. Sie besteht im wesentlichen aus einem Vorratsbunker, einem horizontal laufenden und einem schräg laufenden Förderband. Der Vorratsbunker hat ein Fassungsvermögen von ca. 70 kg. In dem Bunker werden die auf den Arbeitsmaschinen mit Zieh fett, Bohröl, Bohrwasser u. dgl. Substanzen behafteten Massenartikel von Hand eingeschüttet. Der Auslauf des Bunkers ist mit einem einstellbaren Schieber versehen, damit die Schichthöhe der Artikel auf dem unter dem Bunker horizontal laufenden Förderband reguliert werden kann. Der Antrieb des Horizontalbandes erfolgt durch einen Zahnradgetriebemotor mit Klinkentrieb. Dieser Klinkentrieb ermöglicht es, den Vorschub des Bandes bei jedem Klinkenhub in 12 Stufen verschieden groß einzustellen. Auf diese Weise wird die aus dem Bunker entnommene Materialmenge in der gleichen Stufenzahl reguliert. Vom horizontalen Förderband fallen dann die Artikel über eine Rutsche auf ein schräg laufendes Förderband, das mit Bechern versehen ist und die Artikel zum Einlauftrichter der Entfettungsvorrichtung befördert.

In der Entfettungstrommel werden die Massenartikel von dem noch anhaftenden Öl und Fett befreit, um für das nachträgliche Galvanisieren die erforderliche metallisch reine Oberfläche zu erhalten. Die Artikel wandern dabei durch eine im Innern mit Schneckengängen ausgerüstete perforierte Trommel, die am Ende mit einer Auslaufvorrichtung versehen ist, welche die Teile aus der heißen Entfettungslauge zu den anschließenden Übergangsstutzen hochbefördert. Auch diese Stutzen sind mit Schneckengängen versehen, so daß der Durchlauf der Artikel durch den Automaten vollkommen selbsttätig geschieht. Die Konstruktion der Auslaufvorrichtung sämtlicher Trommeln ist so durchgebildet, daß ein Überschleppen von Flüssigkeit von einem zum anderen Behälter weitgehend verhindert wird. Die Beheizung des Entfettungsbehälters geschieht durch am Boden eingebaute elektrische Stabheizkörper oder durch Dampf- bzw. Heißwasserheizschlangen. Um die Wärmeverluste möglichst herabzusetzen, ist der Behälter mit einem Isoliermantel umgeben. Über der Trommel und dem Behälter ist zum Schutze gegen den Austritt der Dünste eine Haube angebracht, die mit einem Abzugsrohr versehen ist. Ist durch die Raumverhältnisse ein natürlicher Zug nicht erreichbar, dann kann ein kleiner Exhaustor diesen unterstützen. Zum Ablesen der Badtemperatur und zur Konstanthaltung ist ein Temperaturregler mit einem Zeigerthermometer vorgesehen.

In dem an das Entfettungsbad anschließenden Spülbad werden die an der Ware noch anhaftenden Laugenrückstände mit kaltem fließenden Wasser abgespült. Zwei Überläufe von großem Durchgangs-Querschnitt sorgen dafür, daß dieses Spülwasser schnell abläuft, damit eine gute Spülwirkung ermöglicht wird. Aus dem Kaltwasser-Spülbehälter gelangen die Artikel dann zu dem Galvanisierbade.

Nach dem gleichen Prinzip, wie in den bekannten Galvanisiertrommeln, wird auch hier gearbeitet, wobei jedoch durch im Trommelinnern angebrachte Schneckengänge selbsttätig eine ständig fortlaufende Förderung der Gegenstände durch die Trommel stattfindet. Beim Galvanisieren von Massenartikeln in Trommeln ist es stets erforderlich, daß die Artikel dauernd ihre Lage zueinander verändern, um ein gegenseitiges Abdecken und dadurch auftretendes Fleckigwerden zu verhüten. Um diese dauernd wechselnde Lage zu erzielen, ist eine bestimmte Mindestdrehzahl der Trommel notwendig, die ganz von der Art des Galvanisiergutes und der Trommelgröße abhängt. Diese erfahrungsmäßig festzustellende Mindestdrehzahl schwankt zwischen 3 und 8 U/min. Bei mit Schneckengängen versehenen Galvanisiertrommeln ist durch die Größe des Galvanisiergutes ebenfalls der Mindestabstand der Schneckengänge voneinander, d. h. der Schneckensteigung festgelegt.

Für eine cyanidische Verkupferung z. B. muß die Galvanisierdauer mindestens 30 Minuten betragen, um einen genügend starken Niederschlag zu erzielen. Dabei wäre die Galvanisiertrommel zur Erzielung dieser Durchlaufszeit bei einer Drehzahl von 3 U/min mit 90 Schneckengängen auszurüsten und würde damit eine praktisch nicht mehr ausführbare Trommellänge erhalten. Um eine für die Praxis brauchbare Galvanisiertrommel zu schaffen, wurde eine besondere Konstruktion entwickelt¹⁾.

Nach diesem Patent wird die Galvanisiertrommel in ständigem Wechsel in beiden Drehrichtungen bewegt, wobei jedoch der Drehwinkel im Rückwärtssinne etwas kleiner ist als im Vorwärtssinne, so daß bei jedem Hin- und Hergang das Galvanisiergut immer nur um einen kleinen Bruchteil der Schneckensteigung in der Förderrichtung der Trommel vorwärtsbewegt wird. Zur Erzielung dieser Trommelbewegung arbeitet der Trommelantrieb über ein doppelläufiges Klink-

¹⁾ DRP. 646515 v. 11. 12. 1935; Automat GAT der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.

werk, bei dem durch ein verstellbares Schaltblech die Klinke, die den Rückwärtshub der Trommel bewirkt, außer Eingriff genommen werden kann. Dadurch wird erreicht, daß der Trommeldrehwinkel im Vorwärtssinne konstant 180° , jedoch im Rückwärtssinne um einen beliebig einstellbaren Winkel kleiner als 180° ist. Durch entsprechende Ausbildung des Klinkwerkes ist es möglich, jede gewünschte Galvanisierdauer einzustellen. Bei dem Automaten ist die Konstruktion so gewählt worden, daß als längste Galvanisierdauer 3 Stunden einstellbar sind und weiter die Möglichkeit vorliegt, die Durchlaufzeit durch die Galvanisiertrommel in 15 Stufen bis auf 12 Minuten herab zu verkürzen. Durch diese Regelbarkeit werden alle praktisch vorkommenden Galvanisierungszeiten erfaßt.

Die stündliche Leistung der Galvanisiertrommel ist dabei um so größer, je geringer die Durchlaufzeit ist. Bei einer Verkupferungsdauer eines Artikels von z. B. 50 mm Länge und 10 mm Durchmesser von beispielsweise 60 Minuten kann die Galvanisiertrommel mit etwa 12000 Stück stündlich beschickt werden.

Die außerhalb der Galvanisiertrommel in dem Behälter angeordneten Anoden sind rundgebogen, damit sie überall den gleichen Abstand von der Galvanisiertrommel haben, und stützen sich auf Traggurte aus einem Spezialpreßstoff, der gegen die Badflüssigkeit besonders widerstandsfähig ist, so daß auch bei abgenutzten Anoden der gleichmäßige Abstand von der Trommelwand gewahrt bleibt. Der Stromübergang auf die Artikel im Trommelinnern erfolgt durch U-förmig gebogene Kontaktdrähte, die mit der Trommelwelle durch Schrauben verbunden sind und über diese Trommelwelle und die Zapfenlager derselben den Strom zum negativen Pol der Niederspannungs-Dynamo leiten. Die Kontaktdrähte wachsen mit der Zeit durch den sich auf ihnen bildenden Niederschlag an und müssen, falls die Anwachsungen so stark geworden sind, daß sie die Warenbewegungen im Trommelinnern stören, ausgewechselt werden. Das geschieht durch die im Trommelmantel angebrachten Deckelöffnungen und einfaches Lösen der Schraubverbindungen der Kontaktdrähte. Die Kontaktdrähte selbst bestehen aus handelsüblichem Eisendraht und können in jedem Betriebe für die Auswechslung leicht selbst angefertigt werden.

Die Galvanisierwanne besteht aus einer Innenwanne, die den eigentlichen Badbehälter darstellt und einer Außenwanne, die den Badbehälter mit einem Kühlwassermantel umgibt. Insbesondere bei Mehrschichtenbetrieb wird durch den Badstrom eine allmähliche Erwärmung des Elektrolyten hervorgerufen, so daß durch den Kühlwassermantel die entstehende Wärme abgeführt werden muß, um die zweckmäßige Betriebstemperatur des Bades nicht zu überschreiten. Der Kühlwasserzufluß erfolgt selbsttätig durch ein Magnetventil, das durch ein elektrisches Kontaktthermometer gesteuert wird. An dem Kontaktthermometer, das an der Außenwanne angebracht ist, wird die gewünschte Badtemperatur mit Hilfe eines Drehmagneten eingestellt. Beim Erreichen dieser Temperatur öffnet sich das Magnetventil für den Kühlwasserzufluß selbsttätig, während es sich beim Unterschreiten wieder schließt. Um die Baddünste nicht in den Raum treten zu lassen und eine Belästigung des Bedienungspersonals zu verhindern, ist die Badwanne mit einer die Trommel allseitig umschließenden Auffanghaube versehen, deren Abzugsstutzen an irgendeinen vorhandenen natürlichen Abzug angeschlossen werden kann, ohne daß ein Exhaustor zwischengeschaltet werden muß (siehe auch die Abzugsvorrichtung des oben beschriebenen Entfettungsbades). Wie bei diesem Entfettungsbad wird zur Kontrolle des Kontaktthermometers die Badtemperatur nochmals durch ein an der Haube angebrachtes Zeigerthermometer kenntlich gemacht. Zu diesem Zwecke führt eine biegsame mit Bleiüberzug versehene Kapillarrohrleitung zu einem in der Badflüssigkeit angebrachten Wärmefühler.

Aus dem Galvanisierbade treten nun die fertig galvanisierten Artikel über einen Übergangstrichter aus Isolierstoff in die anschließende Spülvorrichtung ein.

In der Spülabteilung des Automaten werden die Flüssigkeitsreste, die den Artikeln aus dem Elektrolyten noch anhaften, beseitigt. Zur fast restlosen Zurückgewinnung derselben ist der Einlaufstutzen der Spülvorrichtung mit Lochung versehen, aus denen die Flüssigkeitsreste in eine unter dem Stutzen angeordnete Wanne abtropfen können. Die in diesem Auffangbehälter zurückgewonnene Badflüssigkeit ist von Zeit zu Zeit zu entleeren und dem Galvanisierbehälter wieder zuzusetzen. Unmittelbar hinter dem Abtropfstutzen gelangen die Massenartikel in die Abspritztrommel, wo sie durch eine Anzahl von Brauseköpfen gründlich und ausgiebig mit kaltem Wasser abgespritzt werden. Im Anschluß hieran folgt die Heißwasserspülung, die in ähnlicher Weise ausgeführt wird wie im Kaltwasserspülbad der oben beschriebenen Entfettungsvorrichtung. Die Beheizung und Absaugung der Wasserdämpfe geschieht ebenfalls in gleicher Weise wie in der Entfettungsvorrichtung. Die an den Auslaufstutzen der Heißwasser-Spültrommel anschließende Auslaufrutsche ist mit einer Weiche versehen, so daß der Materialauslauf auf verschiedene Transportgefäße umgeschaltet werden kann.

6. Das galvanische Bad.

I. Allgemeine Richtlinien für galvanische Bäder.

1. Die Festlegung der Größe des Galvanisierbades.

Die Größe des Galvanisierbades wird bestimmt durch den größten zu galvanisierenden Gegenstand sowie durch die Anzahl der Teile, die in einer Schicht, meist also in 8 Stunden zu behandeln sind.

Die Größe der gleichzeitig im Bade hängenden Charge hängt von der Expositionszeit ab, welche ihrerseits wieder durch die gewünschte Auflagestärke und durch die zulässige Arbeitsstromdichte des Bades bestimmt wird. Je rascher das Bad arbeitet, d. h. je höhere Stromdichten die Verhältnisse des Bades zulassen, desto eher wird man auf einen Gegenstand die gewünschte Metallmenge auftragen können und desto kleiner wird man dementsprechend auch die Wanne wählen.

Zum Einhängen der Gegenstände und der Anoden dienen Stangen aus Kupfer oder Messing, wobei fast stets eine Warenstange zwischen zwei Anodenstangen angeordnet wird. In Ausnahmefällen, wo nur eine einseitige Galvanisierung in Frage kommt, wie z. B. im graphischen Gewerbe, verwendet man zwei Warenstangen zwischen zwei Anodenstangen. Als Entfernung zwischen Anoden- und Warenstangen rechnet man bei glatten oder kleinen Gegenständen 12–15 cm, bei voluminösen Teilen entsprechend mehr. Ist man sich darüber klar, wieviel Warenreihen man vorsehen will, und wieviel Teile in einer Reihe, so kann man die Länge und Breite des Bades leicht berechnen. Die Tiefe der Wanne wird durch die vertikale Höhe der in das Bad einzuhängenden Warenteile bestimmt, dazu rechnet man bei kleineren Bädern mindestens 5 cm Abstand vom Boden, bei größeren Bädern aber 10–20 cm, um den in den Lösungen meist vorhandenen Bodensatz während des Arbeitens nicht aufzurühren. Man berücksichtigt ferner, daß die eingehängten Gegenstände 10–20 cm von der Lösung bedeckt sein müssen und daß auch die Teile auf der Warenstange einen angemessenen Abstand voneinander haben sollen.

Beispiel: Es sollen 90 Fahrradlenker in 8 Stunden vernickelt werden. Die Vernicklungsdauer beträgt bei Verwendung eines Schnellnickelbades eine Stunde einschließlich Beschickung und Entleerung (Charge). Neunzig Fahrradlenker geteilt durch 8 Chargen ergibt etwa 12 Lenker

pro Charge. Das Bad bzw. der Badbehälter muß also so groß gewählt werden, daß gleichzeitig 12 Lenker eingehängt werden können. Die Einhängung erfolgt senkrecht. Es ergeben sich daraus folgende Abmessungen des Badbehälters (Wanne):

a) Länge der Wanne.

Der Abstand von Lenker zu Lenker muß wegen des Schaftes 20–25 cm betragen. Da man nicht zu knapp rechnen soll, wird ein Abstand von 25 cm angenommen. 12 Lenker bedingen demnach eine Warenstangenlänge von $12 \times 25 = 300$ cm. Aus praktischen Gründen wählt man nicht eine lange Warenstange von 300 cm Länge, sondern es werden zwei Warenstangen parallel zueinander von je 150 cm Länge vorgesehen. Länge der Wanne demnach 150 cm.

b) Breite der Wanne.

Nach dem Vorhergesagten gilt ein Fahrradlenker nicht als voluminös. Als Abstand von Anode zu Ware (Lenker) werden etwa 15 cm angenommen. Es ergibt sich folgende Rechnung:

Abstand der Anode von der Wand des Behälters	= 5 cm
Abstand von der Anode zum Lenker	= 15 „
Abstand vom Lenker zur gegenüberliegenden Anode	= 15 „
Abstand von der Anode zu dem auf der parallelen 2. Warenstange hängenden Lenker	= 15 „
Abstand vom Lenker zur gegenüberliegenden Anode	= 15 „
Abstand von Anode zur Wand des Behälters	= 5 „
	70 cm

c) Tiefe der Wanne.

Breite des Fahrradlenkers	= 55 cm
Abstand vom Boden der Wanne	= 15 „
Eingehängt unter der Badoberfläche	= 10 „
Von der Badoberfläche bis zum Wannenrand leer gelassen	= 10 „
Tiefe der Wanne	90 cm

2. Das Wasser in der Galvanotechnik.

a) Lösungswasser und Spülwasser. Wie alle chemischen Verfahren erfordert auch das elektrochemische Verfahren des Galvanisierens vor allem Sauberkeit. Da außerdem 75–90% aller galvanischen Bäder aus Wasser bestehen, muß man diesem Hauptwerkstoff der Galvanotechnik ganz besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

Das idealste Wasser zum Ansetzen galvanischer Bäder ist zweifellos das destillierte Wasser, doch dürfte es in den meisten Fällen für diesen Zweck zu kostspielig sein. Man wird deshalb zum Ansetzen von Bädern meistens ölfreies Kondenswasser oder reines Trinkwasser verwenden; Wasser, welches organische oder mineralische Stoffe enthält, ist hierfür ungeeignet. Unbrauchbar und nicht einmal als Spülwasser geeignet sind schwefelwasserstoff-, jod-, eisen- und hydroxydhaltige Wässer sowie fetthaltiges Kondenswasser aus Dampfmaschinen. Regenwasser ist, wenn es wirklich rein gesammelt werden kann, recht gut verwendbar; doch wird das selten der Fall sein, weil es von den Dächern und Dachrinnen alle Unreinheiten aufnimmt oder auch bei längerem Stehen in Sammelgefäßen verunreinigt wird. Insbesondere können Schimmelpilze durch länger abgestandenes Regenwasser in das Bad gelangen. Schwefelwasserstoffhaltige Wässer sind deshalb als Spülwasser ungeeignet, weil sie versilberte, verkupferte oder vermessingte Teile schwärzen. G. B. HOGABOOM¹⁾ hat es unternommen, die Einflüsse der verschiedenen Verunreinigungen des Wassers auf galvanische Bäder ausführlich zu beschreiben. Der Inhalt dieser Arbeit ist nachfolgend in gedrängter Form zusammengefaßt:

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 165/7.

1. Hartes Wasser gibt mit dem Carbonat cyanidischer (cyankalischer) Bäder einen weißen flockigen Niederschlag von Calciumcarbonat, der sich auf der Ware absetzen und dadurch rauhe bzw. porige Niederschläge verursachen kann.
2. Derselbe Niederschlag kann sich auch im ersten Spülwasser nach einem cyanidischen Bad bilden und hier durch Festhaften und späteres Antrocknen an der Ware Fleckenbildung verursachen.
3. Wird vor der Galvanisierung in einem cyanidischen Bade in hartem Wasser gespült, so kann die unter 1. beschriebene Erscheinung auftreten.
4. In Nickelbädern bildet sich durch hartes Wasser im Laufe der Zeit unlösliches Calciumsulfat. (Glanznickelniederschläge können in Bädern mit Calciumsulfatschlamm einen Schleier bekommen, der sich durch Spülung nicht entfernen läßt.)
5. In manchen Gegenden muß das Leitungswasser nach einem Regenfall so stark chloriert werden, daß sich Lackmuspapier in dem Wasser rötlich färbt; man benutzt also zu solchen Zeiten saures Spülwasser mit seinen möglichen Nachteilen (z. B. Bildung unlöslicher Fettsäureflocken in seifenhaltigen Nachspülwässern).
6. Nach heftigen Regenfällen kann das verwendete Wasser auch alkalische Reaktion besitzen und dadurch Unzuträglichkeiten hervorrufen (z. B. Erhöhung des p_H -Wertes beim Auffüllen von Nickelbädern).
7. Chloridgehalt im Wasser (welcher natürlicher Herkunft sein kann oder durch Chlorierung geschaffen wurde) bewirkt Polarisierung und Bildung schwerlöslicher Schichten auf Zinkanoden in alkalischen Bädern.
8. Der Chloridgehalt im Wasser beschleunigt die Korrosion von Eisenspülwannen, insbesondere Heißspülwannen.
9. Entfettungsbadwannen, die anodisch angeschlossen sind, werden durch chloridhaltiges Wasser stärker angegriffen und dementsprechend rascher zerstört.
10. Es hat keinen Zweck, chloridfreie Chemikalien zum Ansatz eines Bades zu verwenden, wenn das Wasser selbst chloridhaltig ist.

b) Badverluste durch Herausschleppen von Badflüssigkeit mit der Ware. Mit jedem Warenteil, der galvanisiert wird, trägt man eine bestimmte Menge Wasser in das Bad ein und eine entsprechende Menge Badflüssigkeit aus dem Bade heraus: jedes galvanische Bad wird also während des Arbeitens langsam, aber fortlaufend verdünnt. Daß diese mit der Ware mitgeführten Flüssigkeitsmengen sehr beträchtlich sein können, beweist der folgende von einem amerikanischen Galvaniseur durchgeführte interessante Versuch:

Einem magnesiumsalzfreien Nickelwanderbad wurde eine bestimmte Menge Bittersalz zugesetzt und der Magnesiumgehalt des Elektrolyten in gewissen Zeitabständen bestimmt. Es ergab sich, daß das Bad nach 7 Monaten nur noch Spuren von Magnesium enthielt; d. h. es wurde in dieser Zeit völlig erneuert. HOGABOOM hat deshalb mit der Behauptung recht, daß es wenige Bäder in der Praxis gibt, die älter sind als ein Jahr.

In einer anderen Anlage wurden größere Mengen von kleinen Teilen tauchversilbert bzw. tauchvergoldet, wobei eine Nachprüfung die erstaunliche Tatsache ergab, daß mehr Gold und Silber in das Spülwasser getragen wurde als auf der Ware zur Abscheidung gelangte! Dieses fast unglaublich erscheinende Ergebnis wird verständlich, wenn man die geringe Auflagstärke bei der Tauchgalvanisierung berücksichtigt. Das Verhältnis des Badverlustes zu der abgeschiedenen Metallmenge wird um so ungünstiger, je geringer die Auflagstärke ist.

In einer dritten Anlage wurden größere Mengen von Messingbügeln galvanisch vergoldet und versilbert und dem Spülwasser lange Zeit keine besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Nach Einführung eines Vollautomaten jedoch wurde das Wasser aus den Spülwannen gesammelt und eingedampft: der Gewinn aus den so wiedererhaltenen Edelmetallen war während des ersten Jahres bereits größer als die Kosten des Automaten selbst!

Nach G. B. HOGABOOM¹⁾ betragen die Verluste durch Herausschleppen von Bad bei flachen Teilen mindestens 4,1 cm³ und bei profilierten Teilen mindestens 12 cm³ pro m² Warenfläche. Die Menge von 4,1 cm³ entspricht z. B. bei Hochleistungsnickelbädern dem Wert von etwa 0,1 Pfg.; bei Chrombädern und sauren Zinkbädern liegt der Verlust um ca. 30–40% höher. Kleinteile schleppen verständlicherweise pro dm² Warenfläche gerechnet viel mehr Bad heraus als größere Teile. Die Badverluste sind um so kleiner, je kleiner die zu unterst liegende Fläche des Warenteils ist; hieraus geht hervor, daß man durch geeignetes Aufhängen der Ware Badflüssigkeit sparen kann.

Die optimale Abtropfzeit wird nicht nur durch den Preis des Bades, sondern auch durch die Höhe des Lohnes und durch die Größe der gleichzeitig herausgenommenen Warenfläche bestimmt. Im Mittel kann man mit einer optimalen Abtropfzeit von 8–10 Sekunden rechnen.

Nach einem von PH. J. LOPRESTI²⁾ angeführten Beispiel betrug der Badverlust in einer vollautomatischen Glanzvernicklungsanlage in einem Jahr das Dreifache des Badinhalts. Zur Verringerung der Badverluste durch Herausschleppen empfiehlt LOPRESTI folgende Maßnahmen:

1. Die Einhängestelle sollen nach Möglichkeit stromlinienförmig ausgebildet sein. Die Kanten und Ecken sollen abgerundet werden. Es ist zweckmäßiger, das Gestell zu schweißen statt zu löten. Ein Überzug von Hartgummi wirkt sich auf die Vermeidung von Badverlusten sehr günstig aus.
2. Man soll das Gestell nach der Galvanisierung nicht gleich in das Spülwasser bringen, sondern zunächst in einer leeren Wanne einige Minuten lang abtropfen lassen.
3. Nach dem Abtropfen sollen die Gestelle mit möglichst wenig Wasser von möglichst hohem Druck abgesprüht werden. Dieses Sprühwasser wird in die Wanne zurückgepumpt. Bei Anwendung des richtigen Wasserdruckes und der richtigen Anzahl von Sprühpülungen hat sich diese Methode in der Praxis als sehr wirksam erwiesen: der größte Teil des herausgeschleppten Bades wird auf diese Weise wiedergewonnen.
4. Eine Verringerung der Oberflächenspannung des Bades setzt auch die Badverluste durch Herausschleppen herab; z. B. wurden in der Praxis folgende Werte gefunden:

Versuch Nr.	Oberflächenspannung des Bades in dyn/cm	mg Nickel durch 1 Gestell herausgeschleppt
1	69,7	53,5
2	35,6	21,2
3	26,9	42,8
4	24,8	32,2

Man kann also durch geeignete Vorsichtsmaßnahmen, insbesondere beim Spülen, den größten Teil des herausgeschleppten Bades wiedergewinnen.

e) **Abwasser.** Die Abwässer galvanischer Betriebe werden hauptsächlich durch das Abspülen von herausgeschleppter Flüssigkeit aus Bädern oder Beizen verunreinigt; da es saure und alkalische Bäder und Beizen gibt, sind auch die Abwässer teils sauer und teils alkalisch. Zu beachten ist hierbei, daß saure und cyanidische Abwässer nur in großer Verdünnung miteinander vereinigt werden dürfen, weil die sonst entstehende Blausäure, insbesondere bei einem Überschuß des sauren Wassers, Störungen und Schädigungen hervorrufen kann. Das Spülen mit reichlichen Mengen von Wasser ist also nicht nur mit Rücksicht auf die Galvanisierung selbst, sondern auch mit Rücksicht auf die Verdünnung der Abwässer dringend erwünscht.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 219/22.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 215/6.

Besondere Aufmerksamkeit verdient in diesem Zusammenhang das Weglaufenlassen alter oder verdorbener galvanischer Bäder, welches je nach Größe des Bades und Lage der örtlichen Verhältnisse auf Tage bis Wochen verteilt werden muß. Bei sauren Bädern empfiehlt es sich, mindestens die hundertfache Menge Wasser mit dem Bade weglaufen zu lassen, während bei cyanidischen Bädern auch dieses noch nicht genügt; letzteres ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß Fische höchstens 2 mg/l Cyankalium vertragen! Das bedeutet, daß ein cyanidisches Hochleistungs-Kupferbad oder Messingbad, welches man weglaufen läßt, vor dem Eintritt in einen mit Fischen bevölkerten Fluß um mindestens das Zehntausendfache verdünnt werden muß.

Nach C. WEIGELT¹⁾ wirken 5–10 mg Cyankalium im Liter Wasser in kurzer Zeit noch tödlich, sowohl auf Forellen als auch auf Schleien. Hingegen schadet Ferrocyankalium in Mengen von 1 g/l Forellen bei einstündiger Einwirkung noch nichts.

J. HASENBÄUMER²⁾ hat in Ergänzung der Versuche von WEIGELT folgendes gefunden:

1. 1,8 mg/l Cyankalium wirken auf Fische schon nach kurzer Zeit tödlich.
2. Ferro- und Ferricyanikalium beginnen erst bei einem Gehalt von 1,5–3 g/l schädlich zu wirken.

C. LEHMANN³⁾ stellte fest, daß cyanidische Kupfer- und Messingbäder selbst bei starker Verdünnung in wenigen Minuten sehr giftig wirken.

Zur Unschädlichmachung cyanhaltiger Wässer und Abwässer empfiehlt M. STRELL⁴⁾ auf Grund eigener Versuche folgende drei Verfahren:

1. Bei geringen Cyanmengen, z. B. bei verdünnten Abwässern, genügt die chemische Bindung der Cyanide als Komplexsalz durch Zugabe von Ferroferri-sulfatlösung.
2. Größere Cyanmengen, z. B. unbrauchbare Bäder, werden durch Zugabe von Ferroferri-sulfatlösung als Berliner Blau ausgefällt; der anfallende blaue Schlamm wird vergraben oder der technischen Verwertung zugeführt.
3. Geringe und größere Cyanmengen können durch Ausblasen der angesäuerten cyanhaltigen Flüssigkeit mittels Preßluft beseitigt werden.

Vor der Behandlung mit Ferroferri-sulfatlösung wird das Bad am besten im Freien unter ständigem Umrühren mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure auf einen p_H -Wert von ca. 4,0 angesäuert; hierauf setzt man die nötige Menge Ferroferri-sulfatlösung zu, wobei zu berücksichtigen ist, daß etwa 100 g Cyankalium durch 100 g Ferrosulfat gebunden werden.

Nach STRELL wird eine praktisch restlose Entgiftung von cyanidischen Flüssigkeiten durch Ausblasen mit Preßluft bewirkt. Die Blausäure ist als Säure so schwach, daß sie aus ihren Salzen (Cyaniden) bereits durch die Kohlensäure der Luft in Freiheit gesetzt wird. Durch schwaches Ansäuern mit einer Mineralsäure und Zuleitung von Preßluft läßt sich die Blausäure schon nach kurzer Zeit, z. B. in 10–15 Minuten, fast restlos aus Cyanidlösungen austreiben. Das Einblasen der Preßluft geschieht am besten von unten mit Hilfe poriger Platten.

STRELL empfiehlt, die Lösung auf einen p_H -Wert von 4,0 anzusäuern, um eine vollständige Entfernung des Cyanids zu gewährleisten. Wegen der Giftigkeit der ausgetriebenen Blausäure hat das Verfahren den Nachteil, nur im Freien oder unter

¹⁾ Fischwässer (SV.).

²⁾ Z. Unters. Nahrungsmittel 11 (1906) S. 97/101.

³⁾ Nach M. STRELL, s. ⁴⁾.

⁴⁾ Gesundh.-Ing. 62 (1939) S. 546/50.

einer sehr gut ziehenden Abzugshaube angewendet werden zu können. Nach den vorbeschriebenen Verfahren kann die Unschädlichmachung von Abwässern aus Galvanisierbetrieben etwa wie folgt vorgenommen werden:

1. Cyanreiche Lösungen, z. B. verdorbene Messing- oder Kupferbäder, sind für sich zu sammeln, in eine abflußlose Grube zu leiten und dort chemisch als Berliner Blau zu fällen oder nach Ansäuern mit Mineralsäure durch Preßluft von der Blausäure zu befreien. Das ausgetriebene Gas ist wegen seiner hohen Giftigkeit entweder durch eine Gasreinigungsmasse zu leiten (Raseneisenerz, aufgeschlämmtes Eisenhydroxyd usw.) und dann durch einen Kamin abzuführen oder zu verbrennen.
2. Bei cyanarmen Abwässern, die von der Spülung herrühren, genügt bei Einleitung in einen wasserreichen Vorfluter oder bei Versickerung in die Erde ein dauernder Zusatz geringer Mengen einer 5–10proz. Ferroferrisulfatlösung.

Außer den besprochenen Verfahren gibt es noch Oxydationsverfahren zur Zerstörung cyanidischer Abwässer, wobei man z. B. mit Chlorgas¹⁾ oder Calciumhypochlorit arbeitet.

Die Kosten für die beschriebenen Entgiftungsverfahren sind wirtschaftlich durchaus tragbar, und die Unschädlichmachung cyanidischer Abwässer ist im Interesse der Fischerei unbedingt notwendig.

Großbetriebe werden den Bau einer Abwässerreinigungsanlage am besten einer Fachfirma anvertrauen, welche über die nötigen Erfahrungen auf diesem Gebiete verfügt.

Über die Behandlung chromathaltiger Abwässer berichteten O. WITTMANN und R. WOHLFAHRT²⁾.

3. Das Ansetzen der Bäder.

Im allgemeinen werden galvanische Bäder durch Auflösen der für die in Frage kommende Badmenge bestimmten Salze hergestellt, wobei manchmal noch andere organische oder anorganische Präparate zugesetzt werden müssen. Im allgemeinen pflegt man den Gehalt galvanischer Bäder in Gramm Salz pro Liter Bad oder in Kilogramm Salz pro 100 Liter Bad auszudrücken.

Das Auflösen wird demnach nicht so vorgenommen, daß man z. B. zu dem Salz für 100 Liter Bad 100 Liter Wasser zufügt. Man verfährt vielmehr so, daß man die Salzmenge in einer geringeren Wassermenge auflöst und das Gesamtbad dann auf 100 Liter auffüllt. Im ersten Fall würde man mehr als 100 Liter Bad erhalten und der Gehalt bzw. das spezifische Gewicht des Elektrolyten wäre entsprechend niedriger.

Manche Badrezepte schreiben vor, in welcher Reihenfolge die in Frage kommenden Chemikalien aufzulösen sind. An dieser Reihenfolge ist unbedingt festzuhalten, weil bei manchen Bädern erst gewisse Umsetzungen herbeigeführt werden müssen, welche gestört werden können, wenn man beim Auflösen eine andere Reihenfolge wählt. Es kann sogar vorkommen, daß ein solches willkürlich zusammengemischtes Bad unbrauchbar und kaum noch regenerierbar wird.

Bei kleineren Bädern kann man das Auflösen der Salze in emaillierten Eisentöpfen vornehmen, indem man erst eine entsprechende Menge des Wassers heiß macht und die Salze in der vorgeschriebenen Reihenfolge unter ständigem Umrühren einträgt. Bei großen Bädern wird man das Wasser in einem reinen Eisen- oder

¹⁾ Zum Patent angemeldetes Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler A.-G., Frankfurt a. M.

²⁾ Chemiker-Ztg. 61 (1937) S. 496.

Kupferkessel erwärmen und die Auflösung in einem anderen geeigneten Gefäß portionsweise durchführen. Man achte hierbei darauf, daß das heiße Bad nicht in Holzwannen geschüttet werden darf, weil sonst zwangsläufig organische Stoffe aus der Wannenwand herausgelaugt würden. Wird zum Auflösen der Salze Kondenswasser verwendet, so muß dieses fettfrei sein.

Bei Einhaltung der in jeder Gebrauchsanweisung angegebenen Vorschriften zum Ansetzen des Bades wird man gleich von Anfang an einwandfrei arbeiten können.

Sehr wichtig ist es, darauf zu achten, daß alle Salze vollständig aufgelöst sind, und daß kein ungelöster Rückstand am Boden der Wanne zurückbleibt. Manche Chemikalien gehen nur langsam in Lösung und würden bei ungenügender Rührung und Badbewegung ungelöst bleiben. Salze, die in großen Stücken angeliefert wurden, sind erst zu zerkleinern mit Ausnahme des ohnehin leicht löslichen Cyankaliums oder Cyannatriums; durch sorgfältiges Umrühren mit einem Stabe kann man die vollständige Auflösung beschleunigen und begünstigen. Trübe Bäder beeinträchtigen stets die Reinheit des Niederschlages; besonders bei starken Metallauflagen kann der Niederschlag infolge des Einwachsens von Schwebeteilchen der Lösung rau und knospig werden.

4. Reinhaltung der Bäder.

Galvanische Bäder sollen klar und sauber sein. Es empfiehlt sich deshalb, die Bäder von Zeit zu Zeit absitzen zu lassen und den Bodenschlamm durch Abgießen

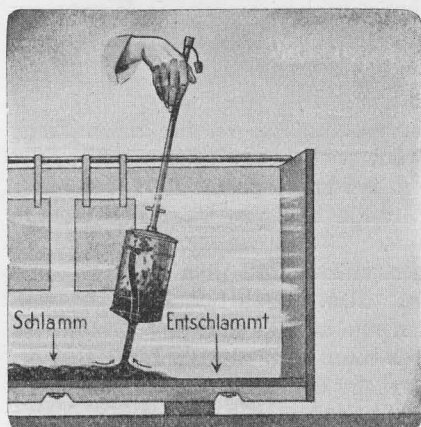


Abb. 184.

oder Abziehen von der klaren Lösung zu trennen. Da das Filtrieren meist ziemlich langwierig ist, reinigt man kleinere Bäder durch Absitzenlassen. Während des Sonntags haben die Bäder Zeit, sich zu klären. Das Abziehen des Schlammes gelingt in einfacher Weise mit Hilfe eines Schlammhebers, wie Abb. 184 zeigt. Der Schlammheber befreit in wenigen Minuten jedes galvanische Bad vom lästigen Bodenschlamm, und zwar ohne Umfüllen, ohne Aufrühren des Bades, ohne Betriebsunterbrechung und ohne Strom oder Kraft, lediglich durch die Saugwirkung des in die Badflüssigkeit eingetauchten Hohlkörpers. Der Apparat ist mit einer eingebrannten dauerhaften Lackschicht versehen und kann für alle galvanischen Bäder mit Ausnahme der Chrombäder verwendet

werden. Man kann auch so verfahren, daß man die klare Badflüssigkeit mit Hilfe eines Gummischlauches abzieht und den schlammigen Rest des Elektrolyten durch Filtrierung von den festen Rückständen trennt.

Der Schlamm, welcher sich während des Gebrauchs in jedem galvanischen Bade auf dem Boden der Wanne sammelt, besteht hauptsächlich aus den Rückständen der Anoden. Der Schlamm ist also meist metallischer Natur und besteht aus Kristallen, die beim Auflösen der Anoden abgesprengt wurden und zu Boden fallen, wo sie sich mit größeren abreißen Anodenstücken ansammeln. Neben metallischen Bestandteilen befinden sich bei Nickelbädern im Bodensatz häufig auch basische Salze von Eisen oder Nickel; in ähnlicher Weise kann sich in cyanidischen Bädern ein Schlamm aus Metallcyaniden bilden. Der Schlamm aus cyanidischen

Bädern wird am besten in warmer Cyankaliumlösung aufgelöst und dem Bade unter Filterung wieder zugegeben.

Es ist selbstverständlich, daß man bei Edelmetallbädern, wie z. B. Gold- und Silberbädern, mit dem Bodensatz der Bäder besonders sorgfältig verfahren muß, da dieser in den meisten Fällen noch wertvolles Metall enthält.

Ein Verfahren zum Reinhalten elektrolytischer Bäder, insbesondere von Nickelbädern, beschreibt das DRP. 478 770¹⁾. Hiernach werden die im Bade suspendierten kleinsten metallischen Teilchen durch magnetische Wirkung mit Hilfe geeigneter Magnetfelder aus dem Bade entfernt. Nach diesem Verfahren kann man die Schwebeteilchen auch durch Magnetisieren der Anoden an diesen zurückhalten.

5. Das Filtern galvanischer Bäder.

Das Filtern galvanischer Bäder findet in vielen Betrieben auch heute noch nicht in dem erforderlichen Maße Anwendung. Die Beseitigung von Schwebeteilchen aus galvanischen Bädern ist wichtig, weil sie das Rauwerden der Niederschläge verhindert, die Polierarbeit erleichtert und damit die Polierlöhne senkt. Auch der Korrosionsschutz glatter Niederschläge ist besser. Regelmäßiges und wirtschaftliches Filtern galvanischer Bäder ist besonders bei Anwendung hoher Stromdichten, also bei Benutzung von Hochleistungsbädern erforderlich, weil sich die Anoden in diesen Bädern infolge der beschleunigten Abscheidung rascher auflösen und dadurch größere Mengen Anodenschlamm bilden.

Beim Ansetzen neuer Bäder beobachtet man oft, daß trotz Verwendung rein erscheinenden Lösungswassers beim Auflösen der Salze eine trübe Lösung entsteht. Dieser beim Auflösen sich bildende Schlamm besteht aus kleinen leichten Schwebeteilchen, die sich nur langsam absetzen; er bildet sich durch Reaktion der Badsalze mit den natürlichen Salzen des Lösungswassers. Diese sich schwer absetzenden Verunreinigungen und den während des Arbeitens entstehenden Badeschlamm kann man durch Filterung von der Badflüssigkeit trennen.

Kleine Bäder von weniger als 100 l Inhalt wird man in einfachster Weise am besten mit Hilfe eines großen Trichters und Faltenfilters in ein Glasgefäß oder in eine Korbflasche filtrieren. Warme Lösungen laufen rascher durch das Filter, doch soll man die Lösung nicht so heiß machen, daß Gefahr für das Glasgefäß besteht. Am besten werden erst einige Liter lauwarmen Bades in die Korbflasche gefiltert. Den Trichter steckt man hierbei in den Hals einer Flasche entsprechender Größe, wie es Abb. 185 veranschaulicht, gießt nach Einlegen des Faltenfilters die Lösung auf und füllt den Trichter immer wieder, sobald der Inhalt abgelaufen ist.

Größere Badmengen filtriert man über starke Filtertücher, die man auf einen Holzrahmen mit Nägeln aufspannt, so daß sie eine kleine Aussackung nach unten zulassen (Abb. 186). Für saure Bäder verwendet man Wolltuch, Nessel oder Flanell, während für alkalische Bäder Asbest besser geeignet ist. Besonders zweckmäßig dürften für alkalische Bäder die neuzeitlichen deutschen Gewebe aus Glaswolle sein. Man gießt erst reines Wasser auf die ausgespannten Tücher, damit sich das Gewebe vollsaugt und die Filterwirkung dadurch erhöht wird. Oft wird man bemerken, daß zunächst etwas trübe Lösung durch das Filtertuch hindurchgeht; deshalb pflegt man die erste durchgelaufene Menge wieder auf das Filter zu bringen, bis sich die Maschen des Gewebes etwas zugesetzt haben, worauf die Filterung einwandfrei verläuft. Sind die Filtertücher stark mit Schlamm versetzt, so fließt die Lösung nur sehr langsam durch. Wenn es so weit ist, entleert man den Inhalt des Tuchfilters in das Gefäß, in welchem sich die unreine Flüssigkeit befindet, spritzt

¹⁾ v. 15. 12. 1927; F. v. WURSTEMBERGER.

das Filtertuch mit heißem Wasser ab, damit der die Maschen versetzende Schlamm entfernt wird und beginnt die Filterung mit dem so gereinigten Filter aufs neue; die Lösung wird dann schneller durchfließen.

An Stelle der beschriebenen einfachen Filtriermethoden ist eine große Zahl verschiedener maschineller Filtereinrichtungen entwickelt worden, die bereits bei Behandlung der Einrichtung galvanischer Anlagen beschrieben wurden. Sie haben sich in der Praxis gut bewährt, und es gibt wohl kaum eine größere galvanische Anlage, die ohne eine derartige Vorrichtung arbeitet.

In USA. trifft man häufig die billig arbeitenden Plattenfiltergeräte in galvanischen Anlagen. In Deutschland sind trotz der großen Verbreitung der Filterpressen in der chemischen Industrie Versuche zu ihrer Einführung in die Galvanotechnik noch nicht gemacht worden.

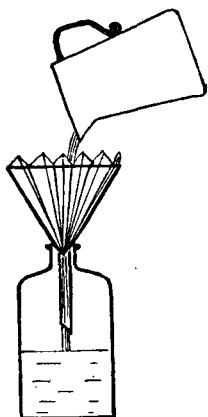


Abb. 185.

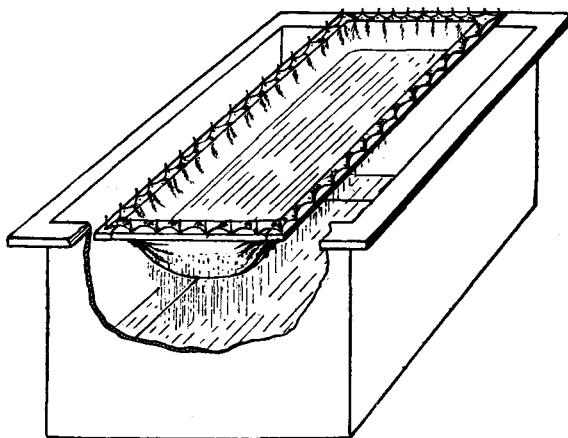


Abb. 186.

Nach längerem Gebrauch werden die Poren jedes im Gebrauch befindlichen Filters durch Verunreinigungen verstopft, so daß die Filter in verhältnismäßig kurzen Zeitabständen gereinigt werden müssen. In USA. versucht man die Filterungszeit bis zur eintretenden Verstopfung dadurch zu verlängern, daß man poröse und körnige Stoffe, z. B. Diatomeenerde, der zu filternden Lösung beifügt; solche Stoffe werden als Filterhilfe (filter aid) bezeichnet. Man kann diese Stoffe auch als Überzugsschicht auf Filterflächen auftragen, wodurch diese gleichsam um die gesamte Oberfläche der porösen Körner vergrößert wird, was für den Filterungsvorgang sehr vorteilhaft ist. Filterhilfe wird heute aus den folgenden Gründen angewendet¹⁾:

1. Die Durchlaufgeschwindigkeit wird beschleunigt, weil sich auf dem Filter ein poriger, zusammenhängender Kuchen bildet, der die normale Filterfläche gleichsam um die sehr große gesamte Oberfläche der porösen Körner vergrößert.
2. Das Verstopfen der Filterporen tritt erst in sehr viel längeren Zeitabständen ein, weil jedes Schmutzteilchen gleichsam durch ein Teilchen Diatomeenerde isoliert wird, so daß sich die wohlbekannte nahezu undurchlässige Schleimschicht auf der Filterfläche nicht ausbilden kann. Das Reinigen des Filters ist also viel seltener nötig.

¹⁾ R. J. AMBERG: Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 25 (1938) S. 741/7; nach Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 556/7.

3. Das Filtrat ist klarer, weil man durch geeignete Wahl der Teilchengröße der Filterhilfe nahezu jeden gewünschten Klarheitsgrad erreichen kann. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, daß Klarheitsgrad und Durchlaufgeschwindigkeit einander etwa umgekehrt proportional sind. Man wird sich deshalb aus wirtschaftlichen Gründen mit einem eben noch ausreichenden Klarheitsgrad begnügen zugunsten einer größeren Durchlaufgeschwindigkeit.
4. Als Überzugsschicht auf das Filter aufgebracht, verlängert die Filterhilfe die Lebensdauer des Filtertuches und erhöht damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Das Aufbringen geschieht durch Aufschlämmen der Filterhilfe in gefiltertem Bad oder in reinem Wasser, wonach man die Aufschlämmung mit geringem Druck durch das Filter laufen läßt. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß eine Schicht von 1,6 mm Stärke (ca. 4,9 g/dm² Diatomeenerde) vollauf genügt.

Die zu filternde Lösung selbst soll 100–150 g Filterhilfe pro 100 Liter enthalten; die Anwendung größerer Mengen ist zwecklos und unwirtschaftlich, da der Filterkuchen dann allzu rasch anwächst. Im Interesse des gleichmäßigen Arbeitens soll die Aufschlämmung homogen sein, d. h. die Lösung soll in allen ihren Teilen etwa gleich viel Filterhilfe pro Liter enthalten.

Die Wahl der richtigen Mischvorrichtung beeinflusst die Wirksamkeit von Filterhilfen ausschlaggebend. W. MEYER¹⁾ beschreibt folgende zwei Möglichkeiten der Vermischung des Bades mit Filterhilfe:

1. Man pumpt die gesamte Badlösung in einen Hilfsbehälter, setzt die nötige Filterhilfe unter ständigem Umrühren zu und filtert dann unter weiterem ständigem Rühren in den gereinigten Badbehälter zurück. Diese Methode hat zwei Nachteile: die Arbeit muß unterbrochen werden, und für den Reservebehälter ist verhältnismäßig viel Platz erforderlich. Besser ist deshalb folgende kontinuierlich arbeitende Methode:
2. Man sieht einen kleinen Mischbehälter vor, der jedoch ebenso hoch wie die Wanne selbst sein muß. Durch einen Heber von ausreichendem Rohrquerschnitt fließt das Bad kontinuierlich aus der Wanne in den Mischbehälter. Der Inhalt des Mischbehälters wird durch eingblasene Luft oder durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung gehalten. Eine passend konstruierte automatische Dosierungsvorrichtung sorgt dafür, daß hier laufend die nötige Menge Filterhilfe (50–80 g auf 100 Liter Bad) zugesetzt wird. Aus diesem Mischbehälter wird mittels einer Saug- und Druckpumpe ständig Bad angesaugt und durch das Filter gedrückt. Die Leistung der Pumpe und der Querschnitt des Hebers (Wanne-Mischbehälter) müssen natürlich aufeinander abgestimmt sein.

Stündliche Filterleistung	Empfohlener Durchmesser des Hebers i. L.
1	mm
1500	25–32
2650	25–38
3780	25–50

Aus dem Filter läuft die klare Lösung in das Bad zurück. In Verbindung mit diesem Verfahren kann man auch eine Heiz- oder Kühlvorrichtung in den Flüssigkeitsstrom einbauen und auf diese Weise die unbequemen Heiz- oder Kühlschlangen im Bad selbst überflüssig machen.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 558/9.

Für Glanzbäder und Hochleistungsbäder, wo die Reinheit des Elektrolyten von besonderer Bedeutung ist, wird das neue Filterhilfsverfahren die meisten Vorteile bringen.

Aktive Kohle wird im allgemeinen zur Entfernung solcher Verunreinigungen aus Lösungen verwendet, welche infolge ihrer physikalischen oder chemischen Natur durch einfache Filterung nicht entfernt werden können. Zu diesen Verunreinigungen gehören organische Farbstoffe und zahlreiche Substanzen kolloider Größenordnung, welche Trübungen verursachen, langsam ausfallen oder unerwünschte Filme bilden. Aktive Kohle wird durch Hitzebehandlung erzeugt, wobei sie eine hochporöse Struktur mit einem Netzwerk von Kapillaren erhält. Die Oberfläche dieses Netzwerkes ist so geartet, daß sie Fremdstoffe durch Adhäsion festhält. Die Anwendung aktiver Kohle für die kontinuierliche Reinigung galvanischer Bäder ist sehr einfach: man läßt das Bad einfach durch eine Schicht aktiver Kohle, die sich auf einem Filter befindet, zirkulieren.

Vorher wird das Filter mit Kohle überzogen. Zu diesem Zweck setzt man einen Kohlebrei an, welcher etwa 1 Teil Kohle und 8 Teile Wasser enthält. Die Menge der angewendeten Kohle hängt von der Kapazität des Filters ab. Die Filterfläche wird zweckmäßig erst mit Filterpapier überdeckt und dann erst mit aktiver Kohle überzogen. An Stelle von Filterpapier kann auch Diatomeenerde verwendet werden. Die Filtergeschwindigkeit soll pro dm^2 wirksamer Filterfläche nicht mehr als 10 l/h betragen.

Um für galvanische Zwecke geeignet zu sein, muß aktive Kohle folgende Eigenschaften besitzen¹⁾:

1. Sie muß sorgfältig mit Säure gewaschen sein und darf keine löslichen Stoffe wie Eisensulfid oder Alkali enthalten. Nach der Säurewaschung muß zwecks Entfernung der Säure mit Wasser bis zur Neutralität des Waschwassers gewaschen werden. Ein wässriger Auszug der Kohle soll eine pH -Zahl von nicht unter 5,0 besitzen.
2. Die Kohle darf nicht besonders fein gemahlen werden, da feinste Teilchen durch das Filter laufen und die Arbeitsweise des Bades stören.
3. Die Kohle soll eine möglichst hohe Packungsdichte haben, um auf kleinstem Raum eine möglichst große adsorbierende Oberfläche zu besitzen. Die Packungsdichte bestimmt man durch Wiegen einer bestimmten Kohlemenge in einem Meßzylinder. Das gefundene Gewicht ergibt, durch das Minimalvolumen dividiert, die Packungsdichte. Für galvanotechnische Zwecke soll Kohle eine Packungsdichte von ca. 0,4–0,45 besitzen.

Aktive Kohle entfernt alle jenen Verunreinigungen, welche die Neigung haben, Zwischenfilme zu bilden, und welche durch normale Filterung nicht aus dem Bade entfernt werden können²⁾.

II. Aufbau eines galvanischen Bades.

1. Grundsätzliches über Eigenschaften und Aufbau galvanischer Bäder.

Man findet in den verschiedenen Büchern über Galvanotechnik und in Fachzeitschriften eine solche Fülle von Rezepten für galvanische Bäder, daß es fast unmöglich erscheint, sich zurecht zu finden; und doch sind diese Vorschriften letzten Endes von allgemeinen Gesichtspunkten aus zu beurteilen, wenn man von den

¹⁾ W. A. HELBIG: Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 553/5.

²⁾ Vgl. hierzu auch Schering A.-G., Berlin: DRP. 655 146 v. 27. 10. 1934.

dunklen Ratschlägen einiger Gelegenheitsmacher absieht. Von einem guten Galvanisierbad verlangt man folgende Eigenschaften:

- a) Es soll schnell anschlagen.
- b) Die Streufähigkeit soll gut sein.
- c) Der Niederschlag soll auf der Unterlage fest haften, damit er beim nachträglichen Bearbeiten, durch Kratzen, Polieren, Löten usw., nicht abspringt.
- d) Der Niederschlag soll keine Blasen ziehen.
- e) Der Niederschlag soll möglichst rasch zur Abscheidung gelangen.

Nach L. C. PAN¹⁾ kann man im Aufbau jedes galvanischen Badrezeptes folgende Hauptbestandteile unterscheiden:

1. Das Metallsalz.
2. Das Leitsalz.
3. Einen Regulator der anodischen Polarisierung.
4. Einen Regulator der kathodischen Polarisierung (Glanzzusatz).
5. Einen Regulator der Wasserstoffionenkonzentration (Puffer).

Diese 5 Funktionstypen stellen die wesentlichen Bestandteile eines galvanischen Bades dar. Doch besitzt nicht jedes Bad alle fünf Typen; einige haben nur drei, andere vielleicht gar nur zwei. Oft vermag ein einzelnes Salz gleichzeitig als Metallsalz und Leitsalz zu arbeiten, während in anderen Fällen der anodische Depolarisator gleichzeitig als Puffer dienen kann. Manchmal kann sogar die Metallverbindung selbst als Glanzzusatz oder als Puffer arbeiten. Selten wird man zwei Chemikalien die gleiche Funktion ausüben lassen, weshalb es nicht nötig ist, mehr als fünf Salze in einem Badrezept zu verwenden. Es empfiehlt sich stets, das Bad so einfach wie möglich zusammenzusetzen, damit die analytische Kontrolle keine Schwierigkeiten macht.

Die Funktion der Chemikalien in einigen galvanischen Bädern.

Bad	Metall- verbindung	Leitsalz	Anodischer Depolari- sator	Glanzbildner oder Glanz- mittel	Puffer
Nickel	NiSO ₄	—	NiCl ₂	—	H ₃ BO ₃
Glanznickel	NiSO ₄	—	NiCl ₂	CdCl ₂	H ₃ BO ₃
Saures Kupfer	CuSO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Phenol	—
Cyanidisches Kupfer . .	Na ₂ Cu(CN) ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	—
Saures Zink	ZnSO ₄	—	NH ₄ Cl oder NaCl	Al ₂ (SO ₄) ₃	Essigsäure od. Na-acetat.
Cyanidisches Zink . . .	NaZn(CN) ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	Gulac	—
Cadmium	NaCd(CN) ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	NiSO ₄ oder Gulac	—
Silber	NaAg(CN) ₂	Na ₂ CO ₃	NaCN	CS ₂	—
Messing	Na ₂ Cu(CN) ₃	NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH
	NaZn(CN) ₃				
Zinn	Na ₂ SnO ₃	NaOH	SnCl ₂	Natrium- perborat	—
Blei	Pb(BF ₄) ₂	HBF ₄	—	Gelatine	—
Chrom	CrO ₃	—	—	H ₂ SO ₄	—
Gold	NaAu(CN) ₂	NaCN	—	Na ₂ HPO ₄	—
Platin	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	NaCN	—	Na ₂ HPO ₄	—

¹⁾ Brass World 27 (1931) S. 79/81.

Die Kenntnis der fünf erwähnten Faktoren ermöglicht es dem Galvaniseur, die Ursache irgendeiner Schwierigkeit sofort zu erkennen und zu beseitigen. Die erwähnte Klassifikation der einzelnen Badbestandteile ist insbesondere dann von Nutzen, wenn für einen Sonderzweck ein neues Bad entwickelt werden soll, d. h. beispielsweise bei Forschungsarbeiten.

2. Die Wahl des Badrezeptes.

Die Wahl des besten Badrezeptes für einen bestimmten Zweck erfordert viel praktische Erfahrung. Wer diese nicht besitzt, wird sich am besten durch eine Fachfirma beraten lassen. Er spart dadurch nicht nur viel Zeit, sondern auch Lehrgeld. Zur Vermeidung der größten Fehler mögen die nachfolgenden Richtlinien dienen:

- a) Saure Kupferbäder sind zur Verkupferung von Eisen, Stahl, Zink und Zinkspritzguß ungeeignet; hierfür kommen cyanidische Kupferbäder in Frage.
- b) Saure Bäder zur Verkupferung, Verzinkung, Verzinnung usw. streuen schlechter als alkalische Elektrolyte. Zur Galvanisierung stark profilierter Teile wird man sich also stets alkalischer bzw. cyanidischer Bäder bedienen.
- c) Saure Bäder erlauben meist wesentlich höhere Stromdichten. Deshalb wird man dann saure Bäder verwenden, wenn es darauf ankommt, in möglichst kurzer Zeit starke Niederschläge auf mäßig profilierten Teilen zu erhalten.
- d) Nickelbäder zur direkten Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß müssen hohe Leitfähigkeit besitzen.
- e) Zur Aufmetallisierung bzw. zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Maschinenteilen ist eine Hartverchromung in den meisten Fällen zweckmäßiger als eine Schwervernicklung.
- f) Zur rostsicheren Galvanisierung von Eisen und Stahl mit edleren Metallen verwende man grundsätzlich nur Hochleistungsbäder, welche die erforderliche Schichtstärke von 25 μ in praktisch anwendbaren Zeiten zur Abscheidung bringen.
- g) Cadmium und Zink schützen Eisen schon in dünnen Schichten, während von Kupfer, Nickel, Chrom usw. immer Schichten von ca. 25 μ aufgetragen werden müssen.
- h) Zink und Cadmium sind gegen Anlauf viel unbeständiger als Nickel; Nickel ist gegen Anlauf unbeständiger als Chrom.
- i) Glanzgalvanisierbäder werden in den meisten Fällen trotz ihres hohen Preises wirtschaftlicher arbeiten als matt arbeitende Galvanisierbäder.

3. Die Badkonzentration und deren Einfluß.

Der Galvanotechniker mißt die Konzentration (das spezifische Gewicht oder die spezifische Schwere) seiner Bäder mit einer Bé-Spindel, d. h. mit einem in Bé-Grade eingeteilten Aräometer. Das ist eine 10–30 cm lange, an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre, ähnlich einem Thermometer, welche in Grade eingeteilt und an dem einen Ende mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt ist (Abb. 187).

Um die Dichte einer Lösung zu messen, gießt man sie in einen der Länge des Aräometers entsprechend hohen Glaszylinder, senkt das Aräometer (mit dem schweren Ende nach unten) ein und liest an der Oberfläche der Flüssigkeit den Grad ab, bis zu welchem das frei schwimmende Aräometer eingesunken ist. Diese Zahl gibt das spezifische Gewicht der Lösung in Grad Baumé an. Je leichter die gemessene Lösung ist, desto tiefer wird die Spindel nach einem einfachen physikalischen Gesetz einsinken. Auf diese Art wird auch die Stärke der üblichen Säuren bestimmt.

Man hat den durch die Tradition überkommenen Brauch der Technik, die Dichte von Lösungen nach Baumé-Graden statt nach Einheiten des spezifischen Gewichtes zu messen, oft verspottet, doch das zu unrecht! Es ist keineswegs so, daß man nur aus Gründen sturer Rückständigkeit an den alten Baumé-Graden festhält. Der Hauptgrund für das Messen nach Baumé-Graden liegt in ihrer zahlenmäßigen Einfachheit, die bei Betrachtung der nachfolgenden kleinen Tabelle sofort klar wird¹⁾:

Spez. Gewicht	Grad Baumé
1,045	6
1,060	8
1,075	10
1,100	13
1,125	16

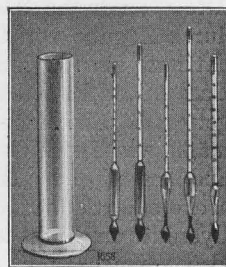


Abb. 187.

Einfache Zahlen merken sich leichter und sind vor allem anschaulicher als Zahlenwerte mit drei Dezimalstellen! Wenn man in einer Gebrauchsanweisung z. B. vorschreibt, daß ein Nickelbad 15–16 Bé° spindeln soll, so sind diese Zahlen leichter zu merken und für den Praktiker von höchster Anschaulichkeit; wie schwerfällig wäre daneben die Ausdrucksweise: Das Bad soll ein spez. Gewicht von 1,116–1,125 haben! Nein — in der Praxis wird man nach wie vor nach Baumé-Zahlen rechnen und denken. Nur in wissenschaftlichen Arbeiten über galvanotechnische Themen ist es angebracht, neben die Bé-Zahl stets auch das spezifische Gewicht in dem international gültigen Maßsystem zu setzen.

Laien sind vielfach der Ansicht, daß der Metallgehalt des galvanischen Bades mit dem Aräometer bestimmt werden kann; dies ist ein Irrtum, da die Dichte einer Lösung von der Gesamtheit der gelösten Salze abhängt und nicht nur von dem Gehalt an Metallsalzen. In der Praxis kommt es oft vor, daß besonders ältere Bäder trotz zu geringen Metallgehaltes ein höheres spezifisches Gewicht haben. Den Metallgehalt galvanischer Bäder kann man also nicht durch Messung des spezifischen Gewichtes, sondern nur durch eine chemische Analyse der Lösung bestimmen.

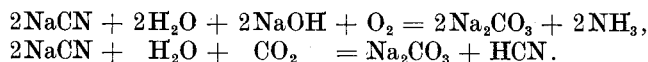
Sehr zu beachten ist bei Messungen des spezifischen Gewichtes die Temperatur der Lösung. Die Angabe der Baumé-Grade in Gebrauchsanweisungen bezieht sich immer auf Zimmertemperatur, sofern nichts anderes ausdrücklich vermerkt wird. Bei höherer Temperatur fallen die Angaben des Aräometers niedriger aus, weil warme Lösungen spezifisch leichter sind als kalte Lösungen.

Eine Zunahme des spezifischen Gewichtes tritt im Laufe der Zeit besonders bei cyanidischen Bädern ein, in welchen durch Zersetzung des Cyanids Ätzkali und Ätznatron bzw. Pottasche und Soda entstehen. Schon allein durch die Berührung mit der Kohlensäure der Luft kann sich in cyanidischen Bädern Soda oder Pottasche bilden, wobei gleichzeitig Blausäure entweicht, was man an dem typischen Geruch in der Nähe cyanidischer Bäder erkennt, doch vollzieht sich dieser Vorgang verhältnismäßig langsam. Viel rascher wird ein zu hohes spezifisches Gewicht cyanidischer Lösungen durch Verwendung minderwertiger Cyanidsorten verursacht, welche bis zu 75% Pottasche oder Soda enthalten können, womit dann die Bäder nicht nur zwecklos, sondern sogar störend übersättigt werden. Dem ist leicht vorzubeugen, wenn man nur 99–100proz. Cyankalium oder 128–130proz. Cyannatrium verwendet. Näheres bringt der nächste Absatz.

¹⁾ Siehe auch Umrechnungstabelle im Teil IV.

4. Soda und Pottasche in cyanidischen Bädern.

In allen cyanidischen Bädern bildet sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs oder der Kohlensäure der Luft Pottasche bzw. Soda nach folgenden Gleichungen:



Alte cyanidische Bäder, welche mit Pottasche oder Soda übersättigt sind, können durch Zugabe von Cyanbarium oder Cyancalcium korrigiert werden, wobei Cyannatrium bzw. Cyankalium und Bariumcarbonat bzw. Calciumcarbonat entsteht. Das unlösliche Barium- bzw. Calciumcarbonat wird durch Filterung vom Bade getrennt. Ein Nachteil dieser Regenerierungsmethode liegt darin, daß verhältnismäßig viel freies Cyanid in das Bad gelangt. Es ist deshalb ganz ausgeschlossen, aus Messing- oder Kupferbädern auf dem beschriebenen Wege etwa 30–40 g/l Pottasche oder Soda in einem Arbeitsgang auszufällen. Die notwendige Folge wäre ein Cyanidüberschuß, wodurch jegliche Niederschlagsbildung ausbliebe. Wenn man also versucht, den übermäßigen Pottasche- bzw. Sodagehalt cyanidischer Bäder mit Hilfe der erwähnten Erdalkalicyanide auszufällen, so kann das nur allmählich geschehen, indem man dem Bade eine Zeitlang Erdalkalicyanide statt Cyankalium zusetzt. Doch gelingt es, den Sodagehalt (nicht den Pottaschegehalt) cyanidischer Bäder durch einen Kunstgriff zu senken. Wenn man z. B. ein sodareiches Bad an einem kalten Wintertag ins Freie stellt, so wird ein beträchtlicher Teil der Soda „ausfrieren“, weil die Löslichkeit der Soda bei niedriger Temperatur, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht, gering ist¹⁾.

° C	Löslichkeit in g/l Na ₂ CO ₃			
	Messingbad	Kupferbad	Silberbad	Zinkbad
38	192	183	180	—
21	182	173	173	266
8	127	128	129	76
1	87	89	87	63
– 4	73	73	67	63

Die geprüften Bäder waren wie folgt zusammengesetzt:

- a) Messingbad: 27 g/l Cyankupfer,
9 g/l Cyanzink,
56 g/l Cyannatrium,
180 g/l Soda calc.
- b) Kupferbad: 22,5 g/l Cyankupfer,
33,7 g/l Cyannatrium,
180 g/l Soda calc.
- c) Silberbad: 26,2 g/l Cyansilber,
26,2 g/l Cyannatrium,
180 g/l Soda calc.
- d) Zinkbad: 60 g/l Cyanzink,
22,5 g/l Cyannatrium,
52,5 g/l Ätznatron,
180 g/l Soda calc.

¹⁾ G. B. HOGABOOM: Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 64/6.

Das Ausfrierenlassen von Pottasche ist wegen der hohen Löslichkeit dieses Salzes auch bei tiefen Temperaturen leider nicht möglich. Bezüglich der Wirkungsweise von Carbonaten in cyanidischen Bädern hat HOGABOOM folgendes beobachtet:

- a) Die kathodische Stromausbeute in Messing- und Kupferbädern sinkt beträchtlich ab, wenn der Carbonatgehalt, als Soda kristallisiert gerechnet, 90 g/l übersteigt, und beginnt bereits bei 60–75 g/l Carbonat im Bade abzunehmen.
- b) Die Entfernung des Carbonats durch Zugabe einer großen Menge Cyanbarium empfiehlt HOGABOOM nicht, weil hierdurch notwendigerweise der Cyanidgehalt zu sehr erhöht wird. Bei häufigen kleinen Zusätzen von Cyanbarium jedoch würde das Bad ständig mit Bariumcarbonat verunreinigt sein und raue Niederschläge liefern. Außerdem ist diese Methode verhältnismäßig kostspielig, weil Cyanbarium viel teurer ist als Cyannatrium. Aus diesem Grunde empfiehlt HOGABOOM, den überschüssigen Sodagehalt durch Ausfrierenlassen zu beseitigen, wobei er noch folgendes feststellte:
- c) Die beste Temperatur für das Ausfrieren von Natriumcarbonat ist -4°C . Man kann also bereits bei mäßigen Wintertemperaturen cyanidische Bäder vom lästigen Sodagehalt befreien.
- d) In diesem Zusammenhang verdient noch die Tatsache Erwähnung, daß jedes Kilogramm Soda, welches als Heptahydrat ausfällt, 1,7 kg Kristallwasser mit entfernt. Wenn man dann auf das Ausgangsvolumen auffüllt, wird der Carbonatgehalt noch geringer.
- e) Wenn man die Lösung vor dem Ausfällen etwas eindampft, kann man den Carbonatgehalt noch weiter senken.
- f) Wenn man das ausgefällte Carbonat gut abtropfen läßt, ist der Verlust an Cyanmetallsalz sehr gering.
- g) Für das Ausfrieren sind höchstens 24 Stunden nötig.

Nach Angaben von R. O. HULL¹⁾ kann Soda aus cyanidischen Bädern auch mit Hilfe von Calciumsulfat entfernt werden; allerdings wird dabei gleichzeitig Natriumsulfat entstehen, so daß hierbei lediglich ein Ballastsalz gegen ein anderes ausgetauscht wird. Im Zusammenhang mit dieser Tatsache wurde von HULL der Einfluß von Carbonaten und Sulfaten auf die Arbeitsweise, die Viskosität und den Widerstand cyanidischer Bäder untersucht.

Konzentrationszunahmen in galvanischen Bädern können auch dann eintreten, wenn man zu große Mengen von Leitsalzen zusetzt, welche oft in der besten Absicht zugegeben werden, aber die Arbeitsweise des Bades nur verschlechtern. In solchen Fällen hilft nur eine Verdünnung des Bades und entsprechende Regenerierung auf Grund einer vorher durchgeführten Analyse. In alten mit Fremdsalzen übersättigten Bädern wird der Niederschlag meist streifig oder körnig ausfallen, und in verdickten Bädern werden die unteren Partien eingehängter Warenteile mehr Niederschlag ansetzen als die oberen Partien. Wenn ein Bad trotz des richtigen Verhältnisses der einzelnen Bestandteile auskristallisiert, so ist es zu konzentriert und muß mit Wasser verdünnt werden. Kristallisation kann auch eintreten, wenn ein Bad längere Zeit gestanden hat, wodurch ein Teil des Lösungswassers verdunstet.

Kleine Konzentrationschwankungen von 10–20% sind auf die vorgeschriebene Badspannung ohne besonderen Einfluß. Nur bei Änderungen über 25% wird sich die Spannung und damit auch die Leitfähigkeit des Bades entsprechend ändern. In solchen Fällen ändern sich dann auch die in der Gebrauchsanweisung angegebenen Verhältnisse zwischen Badspannung und Stromdichte. Um mit den vorgeschriebenen Stromverhältnissen arbeiten zu können, empfiehlt es sich deshalb, die Konzentration der Bäder von Zeit zu Zeit zu kontrollieren und, falls nötig, richtigzustellen.

Konzentrationsänderungen im Sinne einer Verminderung des Salzgehaltes im Bade können durch Herausschleppen von Badflüssigkeit eintreten. Hierüber wurde bereits in einem früheren Abschnitt berichtet.

¹⁾ Siehe W. R. MEYER: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 5.

Die Badkonzentration bestimmt naturgemäß in beträchtlichem Ausmaß auch den Metallgehalt des Elektrolyten. Über den Einfluß der Metallkonzentration auf die Niederschlagsabscheidung und Stromausbeute aber wurde schon in früheren Kapiteln berichtet. Grundsätzlich gilt: je höher der Metallgehalt, desto höher die anwendbare Stromdichte.

Der Einfluß der Badkonzentration und insbesondere der Einfluß der Metallionenkonzentration auf die Struktur der Niederschlagsabscheidung ist bereits im theoretischen Teil eingehend erörtert worden. Je niedriger die Metallionenkonzentration in der Kathodenschicht ist, desto feiner fällt das Kristallkorn des Niederschlages aus; andererseits kann ein niedriger Metallgehalt ein Anbrennen des Niederschlages bewirken. Einen Ausweg bietet die Anwendung von Komplexsalzen, welche den Metallionengehalt einerseits sehr niedrig halten, andererseits aber auch laufend ergänzen, so daß unter normalen Bedingungen keine Metallverarmung in der Kathodenschicht eintritt.

Während des Arbeitens wird das Bad an der Kathode durch Metallabscheidung spezifisch leichter und an der Anode durch Metallauflösung spezifisch schwerer; infolgedessen steigt die Badflüssigkeit an der Kathode an die Oberfläche auf und sinkt gleichzeitig an der Anode zum Boden ab; es findet also eine Entmischung der Badflüssigkeit statt, wobei sich unten schwere und oben leichte Lösung ansammelt. Dementsprechend ändern sich auch die elektrolytischen Arbeitsbedingungen im unteren und oberen Teil des Bades. Diese Erscheinung kann man durch ein Bad mit schweren Metallionen besonders anschaulich machen: wenn man in ein schmales hohes Glasgefäß mit Bleibad einen Bleistreifen als Anode und einen Eisenstreifen als Kathode einhängt und ca. 6 Stunden mit 2 A/dm² arbeitet, so wird der Streifen unten sehr dick, oben aber nur dünn verbleit sein. Es ist deshalb besonders bei spezifisch schweren Bädern nötig, die Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten durch Badbewegung, wie Rührung, Kreislaufbewegung des Bades oder Einblasen von Luft auszugleichen.

Über die beschriebene Wirkung hinaus können Konzentrationsunterschiede im Bade die Ausbildung sog. Konzentrationsketten verursachen, wodurch schwache elektrische Ströme auftreten, die von der verdünnten Lösung nach der konzentrierten Lösung fließen, und zwar nach folgendem Schema:

Abgeschiedenes	Konzentrierte	Verdünnte	Abgeschiedenes
Metall auf der	Lösung	← Lösung	Metall auf der
Kathode			Kathode

Es kann nun leicht der Fall eintreten, daß hierdurch von einer Stelle der Kathode mehr Metall abgelöst wird als der Badstrom dort niederschlagen kann; es ist sogar möglich, daß stromlos im Bade hängende Ware durch Konzentrationsketten stellenweise angegriffen wird.

Außer mit der bereits erwähnten Bewegung des Bades kann diese Erscheinung durch eine Verringerung der Zähigkeit der Lösung gemildert werden.

5. Der Widerstand galvanischer Bäder.

Über den spezifischen Widerstand und seine Beziehungen zur Badspannung ist im Teil I ausführlich berichtet worden.

Die Metallsalze und die Leitsalze unterscheiden sich in ihrem elektrischen Leitvermögen beträchtlich voneinander.

Ähnlich (aber nur entfernt ähnlich) wie man bei der Parallelschaltung zweier oder mehrerer Widerstände von metallischen Leitern I. Klasse die kombinierten Widerstände berechnen kann, ist dieses auch bei Salzlösungen, d. h. bei Leitern

II. Klasse der Fall. Annähernd gilt auch hier für das Vermischen von zwei Salzen in einer Lösung die Formel:

$$\varrho_g = \frac{\varrho_1 \cdot \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}, \quad (49)$$

worin ϱ_g den spezifischen Widerstand des Gemisches, ϱ_1 und ϱ_2 den der beiden Salze bedeuten.

Den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes nennt man die spezifische Leitfähigkeit (κ). Zwischen beiden Werten besteht also die Beziehung:

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} \quad \text{bzw.} \quad \varrho = \frac{1}{\kappa}. \quad (10)$$

Die Gesamtleitfähigkeit eines Gemisches mehrerer Salze, Säuren oder Alkalien setzt sich aus den einzelnen Leitfähigkeitswerten der Komponenten zusammen, so daß annähernd die Formel gilt:

$$\kappa_g = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 \text{ usw.}, \quad (50)$$

wobei κ_g die spezifische Leitfähigkeit des Gemisches bedeutet. Genau stimmt diese Formel jedoch nicht, weil sich die Leitfähigkeitswerte der einzelnen Komponenten in einem Gemisch gegenseitig beeinflussen. Beim Vermischen zweier Salzlösungen wird die Leitfähigkeit des Gemisches immer kleiner sein als sich durch Addition der Leitfähigkeitswerte der Komponenten ergeben würde; die Salze sind zu einem kleineren Teil in Ionen gespalten, wenn die Konzentration der Lösung vergrößert wird. Substanzen mit gutem Leitvermögen werden dadurch weniger betroffen als solche mit schlechtem Leitvermögen, woraus sich ergibt, daß man mit dem Zusatz von Leitsalzen zu galvanischen Bädern sehr vorsichtig sein muß, da durch übermäßigen Zusatz solcher Stoffe die Funktion des Bades gefährdet werden kann.

III. Der p_H -Wert galvanischer Bäder und seine Bedeutung.

1. Allgemeines.

Die Zeiten, wo der Galvanotechniker die richtige Ansäuerung seiner Bäder mit der Zunge feststellte, sind endgültig vorüber. Auch das Lackmuspapier, welches viele Jahre zur Ermittlung des Säuregrades verwendet wurde, ist heute in fortschrittlichen Betrieben kaum noch zu finden. Es wurde durch Hilfsmittel zur p_H -Messung verdrängt.

Forschungsarbeiten der letzten Jahre ist es zu verdanken, daß die p_H -Messung heute nicht nur in sauren Bädern, sondern auch in alkalischen Bädern praktisch durchgeführt wird. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere bei Messing-, Cadmium- und Kupferbädern dem p_H -Wert eine nicht zu unterschätzende Bedeutung bei der Badkontrolle zukommt.

Mit dem LPW-Peha-Papier ist ein besonders einfaches Hilfsmittel zur p_H -Messung in sauren und alkalischen Bädern geschaffen worden. Nachfolgende Ausführungen versuchen, Sinn und Bedeutung der p_H -Zahl auch dem Nichtchemiker verständlich zu machen.

2. Der Säuregehalt und seine Bestimmung.

Jede Säure enthält elektrisch geladenen Wasserstoff, der in der Chemie als Wasserstoffion bezeichnet wird. Das Wasserstoffion (H^+) ist der eigentliche Träger der sauren Reaktion, so wie das Hydroxylion (OH^-) der Träger der alkalischen (basischen) Eigenschaften ist.

Wasserstoffionen sind positiv geladene Kerne von Wasserstoffatomen; infolge ihrer Kleinheit besitzen sie eine besondere Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit, durch welche sie die elektrolytischen Vorgänge an der Kathode entscheidend beeinflussen. Da Wasser selbst Wasserstoffionen bildet, sind letztere in allen wässrigen Lösungen vorhanden.

Der Gehalt an freier Säure (der bei starken verdünnten Mineralsäuren mit dem Gehalt an Wasserstoffionen nahezu identisch ist) wird praktisch meistens durch Titration ermittelt. Diese Methode wird auch in der Galvanotechnik angewendet, z. B. bei der Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes in sauren Kupferbädern. Die Titration ist überall dort ohne Schwierigkeiten möglich, wo der Säuregehalt der zu prüfenden Lösung eine gewisse untere Grenze nicht unterschreitet. Saure Kupferbäder enthalten z. B. 1–50 g/l Schwefelsäure.

Bei Nickelbädern führt die Titration nicht zum Ziel, weil diese Bäder auch bei Ansäuerung mit Schwefelsäure zum überwiegenden Teil die sehr schwache Borsäure enthalten. Bei schwachen Säuren aber gehen titrimetrisch bestimmter Säuregehalt und p_H -Wert weit auseinander, was eine Folge der geringen elektrolytischen Spaltung (Dissoziation) dieser Säuren ist. p_H -Wert und Titrationswert (dessen Ermittlung übrigens bei Nickelbädern nur auf Umwegen möglich ist) drücken hier also nicht dasselbe aus¹⁾. Zur Bestimmung der p_H -Zahl kommen Meßmethoden in Frage, die weiter unten beschrieben werden.

3. Was bedeutet die p_H -Zahl?

Um bei der Kennzeichnung solcher extrem niedriger Säurekonzentrationen die zahlreichen Nullen zu sparen, ist man übereingekommen, die Zahlenwerte als negative Potenzen der Zahl 10 auszudrücken. Es bedeutet also:

10 g = 10 ¹ g	Wasserstoffionen	im	Liter
1 g = 10 ⁰ g	„	„	„
0,1 g = 10 ⁻¹ g	„	„	„
0,01 g = 10 ⁻² g	„	„	„
0,001 g = 10 ⁻³ g	„	„	„
0,0001 g = 10 ⁻⁴ g	„	„	„
0,00001 g = 10 ⁻⁵ g	„	„	„
0,000001 g = 10 ⁻⁶ g	„	„	„

Zur weiteren Vereinfachung der Schreibweise hat man sich entschlossen, auch die Zahl 10 und das Minuszeichen fortzulassen und die übrigbleibende Zahl als „ p_H -Zahl“ zu bezeichnen; p_H 6,0 bedeutet also 10⁻⁶ = 0,000001 g Wasserstoffionen im Liter. Bei Betrachtung obiger Tabelle wird sofort klar, daß ein hoher p_H -Wert einen niedrigen Säuregrad (eine kleine Wasserstoffionenkonzentration) und ein niedriger p_H -Wert einen hohen Säuregrad kennzeichnet.

Wir fassen zusammen: Die p_H -Zahl kennzeichnet die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung und ist identisch mit dem negativen Logarithmus dieser Wasserstoffionenkonzentration.

4. Was versteht man unter Pufferung?

Es leuchtet unmittelbar ein, daß Lösungen, z. B. Nickelbäder, die nichts weiter als 0,1–0,01 mg Wasserstoffionen in Form von Schwefelsäure enthalten würden, sehr unbeständig wären; schon der geringste Stromdurchgang würde den Säuregehalt und damit die p_H -Zahl des Bades völlig verändern. Man setzt deshalb Nickel-

¹⁾ Während ein Nickelbad etwa 5–25 g/l Borsäure enthält, beträgt der Gehalt an freien Wasserstoffionen nur etwa 0,000001 g/l; von diesem Wert leitet sich die p_H -Zahl ab.

bädern eine Art von „Säureregler“ zu, d. h. eine Substanz, welche verschwindende Wasserstoffionen nachzubilden und neu entstehende abzubinden vermag, so daß die p_H -Zahl des Bades gegen äußere Einflüsse weitgehend unempfindlich ist und nahezu konstant bleibt. Die Säureregelung erfolgt bei Nickelbädern durch den jedem Praktiker bekannten Zusatz von Borsäure. Die Borsäure fängt also bildlich gesprochen Stöße, die gegen den äußerst empfindlichen Säuregrad gerichtet sind, auf und schwächt sie ab: sie wirkt als „Puffer“. Je mehr Borsäure ein Elektrolyt enthält, desto besser „gepuffert“ ist er, d. h. desto schwieriger wird die p_H -Zahl des betreffenden Bades aus dem Gleichgewicht gebracht. Die Pufferwirkung einer bestimmten Substanz erstreckt sich stets nur auf einen bestimmten p_H -Bereich. Z. B. hört die Wirkung der Borsäure bei einer p_H -Zahl von etwa 4,5–4,6 auf; bei 4,3–4,4 p_H beginnt die Citronensäure als Puffer zu wirken. Daraus ergibt sich der praktische Schluß, daß es keinen Sinn hat, Nickelbädern, die unterhalb einer p_H -Zahl von 4,4 arbeiten, Borsäure als Puffer zuzusetzen.

5. Pufferlösungen.

In der Praxis besteht manchmal das Bedürfnis, eine Lösung von bestimmter p_H -Zahl, z. B. für Kontrollzwecke herzustellen. Dieses ist auf Grund der nachfolgenden Tabelle ohne weiteres möglich. Durch Mischung von insgesamt drei Lösungen kann man jede p_H -Zahl zwischen 1,5 und 9,0 einstellen.

p_H	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	p_H	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3
	cm ³	cm ³	cm ³		cm ³	cm ³	cm ³
1,5	84,1	15,9	—	5,5	—	55,2	44,8
2,0	34,3	65,7	—	6,0	—	51,75	48,25
2,5	10,0	90,0	—	6,5	—	49,78	50,22
3,0	—	98,0	2,0	7,0	—	47,60	52,40
3,5	—	89,85	10,15	7,5	—	43,40	56,80
4,0	—	79,2	20,8	8,0	—	35,90	64,10
4,5	—	69,1	30,9	8,5	—	24,40	75,6
5,0	—	60,85	39,15	9,0	—	8,30	91,70

Die Zusammensetzung der Lösungen ist folgende:

Lösung 1: 0,05 m = 6,30 g/l Oxalsäure,
0,20 m = 12,368 g/l Borsäure.

Lösung 2: 0,20 m = 12,368 g/l Borsäure,
0,05 m = 5,902 g/l Bernsteinsäure,
0,05 m = 7,103 g/l Natriumsulfat.

Lösung 3: 0,05 m = 19,071 g/l Borax.

In letzter Zeit ist eine Universal-Pufferlösung entwickelt worden¹⁾, die für ein rasches Arbeiten sehr geeignet sein soll; sie umfaßt den p_H -Bereich von 2,6–12,0 und liefert angeblich Ergebnisse, die innerhalb eines kleinen Bruchteiles einer p_H -Einheit sehr genau sind. Man bereitet diese Pufferlösung durch Zufügen einer bestimmten Menge 0,2 n carbonatfreier Natronlauge zu einer Speziallösung folgender Zusammensetzung:

6,008 g Citronensäure, 3,893 g Monokaliumphosphat, 1,769 g Borsäure und 5,266 g Diäthylbarbitursäure in 1 l Wasser. 100 cm³ dieser Mischung ergeben mit verschiedenen Zusätzen an 0,2 n Natriumhydroxydlösung folgende p_H -Werte:

¹⁾ W. C. JOHNSON u. A. J. LINDSEY: Analyst 64 (1939) S. 490/2; s. a. Chemiker-Ztg. 64 (1940) S. 105.

cm ³ 0,2 n NaOH	p _H	cm ³ 0,2 n NaOH	p _H
2,0	2,6	55,8	7,4
4,3	2,8	58,6	7,6
6,4	3,0	61,7	7,8
8,3	3,2	63,7	8,0
10,1	3,4	65,6	8,2
11,8	3,6	67,5	8,4
13,7	3,8	69,3	8,6
15,5	4,0	71,0	8,8
17,6	4,2	72,7	9,0
19,9	4,4	74,0	9,2
22,4	4,6	75,9	9,4
24,8	4,8	77,6	9,6
27,1	5,0	79,3	9,8
29,5	5,2	80,8	10,0
31,8	5,4	82,0	10,2
34,2	5,6	82,9	10,4
36,5	5,8	83,9	10,6
38,9	6,0	84,9	10,8
41,2	6,2	86,0	11,0
43,5	6,4	87,7	11,2
46,0	6,6	89,7	11,4
48,3	6,8	92,0	11,6
50,6	7,0	95,0	11,8
52,9	7,2	99,6	12,0

6. Der p_H-Wert des Wassers.

Es wurde bereits erwähnt, daß das Wasserstoffion (H⁺) der eigentliche Träger der sauren Reaktion ist, während das Hydroxylion (OH⁻) die alkalische Reaktion hervorruft. Es muß weiter daran erinnert werden, daß Wasser (auch neutrales und chemisch reines Wasser) beide Ionen enthält: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Wasser enthält also stets Wasserstoffionen und Hydroxylionen, allerdings in außerordentlich geringer Menge. 1 Liter Wasser enthält 0,0000001 g Wasserstoffionen und 0,0000017 g Hydroxylionen. Man bezeichnet diese Tatsache als elektrolytische Spaltung (Dissoziation) des Wassers. Da man zur Kennzeichnung so niedriger Wasserstoffkonzentrationen die negativen Logarithmen der Zahl 10 verwendet, sind wir berechtigt zu sagen, daß die p_H-Zahl von chemisch reinem Wasser infolge der elektrolytischen Spaltung in H- und OH-Ionen 7,0 beträgt (diese Zahl ändert sich etwas mit der Temperatur und wird auch durch geringe Mengen von gelöstem Kohlendioxyd verschoben, doch soll hiervon im Interesse der größeren Klarheit der Darstellung abgesehen werden. Lediglich die Tatsache verdient noch Erwähnung, daß der p_H-Wert von destilliertem Wasser auf kolorimetrischen Wege nicht gemessen werden kann).

Der p_H-Wert von 7,0 stellt damit zugleich den Punkt absoluter Neutralität dar. Alle Lösungen, welche kleinere p_H-Werte als 7,0 besitzen, reagieren sauer, und zwar desto saurer, je niedriger der p_H-Wert liegt.

7. Der p_H-Wert alkalischer Lösungen.

Es gibt ein Gesetz, welches besagt, daß das Produkt der Konzentrationen von Wasserstoffionen und Hydroxylionen in wässrigen Lösungen eine konstante Größe ist. Als Formel ausgedrückt: $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K$. Was wird nun geschehen, wenn wir Wasser oder eine andere Lösung durch Zusätze (z. B. Ätznatron, NaOH) alkalisch machen? Wir bringen hierdurch Hydroxylionen in das Bad und vergrößern

damit deren Konzentration. In vorstehender Formel wird die Menge an OH' also steigen. Da aber das Produkt eine konstante Größe ist, muß $[H']$ notwendigerweise sinken. Daraus entnehmen wir, daß die Wasserstoffionen in alkalisch reagierenden Lösungen nicht völlig verschwinden (sonst würde ja obige Formel den Wert Null annehmen und damit ihre Gültigkeit verlieren), sondern nur mengenmäßig abnehmen. Die Wasserstoffionenkonzentration wird also durch Zugabe von Ätznatron geringer und der p_H -Wert der Lösung wird dementsprechend über 7,0 steigen. p_H -Zahlen über 7,0 kennzeichnen also alkalische Reaktion. Je alkalischer eine Lösung reagiert, desto höher liegt ihre p_H -Zahl. Man kann also die p_H -Zahl zur Kennzeichnung des OH' -Gehaltes alkalischer Bäder verwenden. Zur Erläuterung der Beziehung zwischen p_H -Zahl und bestimmten Gehalten, z. B. an Ätznatron ($NaOH$), diene folgende Tabelle:

8,0 p_H	= 10^{-8} g/l Wasserstoffion	= 0,00004 g/l $NaOH$
9,0 p_H	= 10^{-9} g/l	= 0,0004 g/l $NaOH$
10,0 p_H	= 10^{-10} g/l	= 0,004 g/l $NaOH$
11,0 p_H	= 10^{-11} g/l	= 0,04 g/l $NaOH$
12,0 p_H	= 10^{-12} g/l	= 0,4 g/l $NaOH$
13,0 p_H	= 10^{-13} g/l	= 4,0 g/l $NaOH$
(14,0 p_H)	= 10^{-14} g/l	= 40 g/l $NaOH$
(15,0 p_H)	= 10^{-15} g/l	= 400 g/l $NaOH$

Die Angaben der p_H -Zahl für 40 bzw. 400 g/l $NaOH$ haben nur angenäherte Bedeutung, weil die elektrolytische Spaltung des Salzes in diesem Konzentrationsbereich nicht mehr vollständig ist.

Aus vorstehenden Ausführungen erkennt man, daß p_H -Zahl und Alkaligehalt nur zahlenmäßig verschiedene Ausdrucksweisen für die gleiche chemische Grundtatsache sind. Es ist also bloß eine Angelegenheit der Übereinkunft, ob eine bestimmte Alkalität durch Angabe der p_H -Zahl oder durch Angabe des gelösten alkalischen Salzes in g/l gekennzeichnet wird. Die Angabe der Salzkonzentration hat den Vorteil größerer Anschaulichkeit und leichter Verständlichkeit.

Die Angabe der p_H -Zahl hingegen hat den Vorteil der Allgemeingültigkeit, weil sie sich nicht auf ein bestimmtes Salz bezieht, sondern den alkalitätbestimmenden Anteil alkalischer Salze, nämlich die OH -Ionenkonzentration, kennzeichnet.

8. Die p_H -Werte einiger galvanisch wichtiger Lösungen.

Die p_H -Werte verschiedener in der Galvanotechnik verwendeter n/10 Lösungen bei 18° werden auf Grund der Angaben von PAN¹⁾ nachfolgend zusammengefaßt:

Salzsäure	1,05 p_H	Kohlensäure (gesättigt).	3,91 p_H
Salpetersäure	1,05 „	Schwefelwasserstoff	4,11 „
Schwefelsäure	1,05 „	Flußsäure	4,4 „
Oxalsäure	1,18 „	Arsenige Säure	5,0 „
Phosphorsäure	1,52 „	Borsäure	5,13 „
Weinsäure	2,19 „	Phenol	5,5 „
Citronensäure	2,31 „	Anilin	9,0 „
Ameisensäure	2,33 „	Pyridin	9,33 „
Milchsäure	2,43 „	Ammoniak	11,35 „
Bernsteinsäure	2,75 „	Ätznatron	13,18 „
Essigsäure	2,87 „	Ätzkali	13,18 „

¹⁾ Brass World 27 (1931) S. 79/81.

Nachfolgende Salze ergeben in einer Konzentration von 0,2 Mol/l die nachstehenden p_H -Werte:

NaOH	12,8 p_H
Na ₃ PO ₄	12,0 „
Na ₂ CO ₃	11,4 „
Na ₂ HPO ₄	8,8 „
NaHCO ₃	8,2 „

9. Methoden der p_H -Messung.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Meßmethoden:

- die elektrometrischen Methoden,
- die kolorimetrischen Methoden.

a) **Die elektrometrischen Methoden.** Die elektrometrischen Methoden gründen sich auf die genaue Messung der elektromotorischen Kraft einer Elektrodenkette,

welche aus einer „Bezugselektrode“ und einer „Meßelektrode“ besteht.

Als Bezugselektrode wird meist eine Kalomelektrode von bekanntem und unveränderlichem Potential verwendet. Die Meßelektrode, deren Ausführungsform nachfolgend beschrieben ist, wird mit der zu prüfenden Lösung beschickt; ihr Potential hängt von der Wasserstoffionenkonzentration, d. h. vom p_H -Wert der Lösung ab.

Wenn man von der gemessenen elektromotorischen Kraft der Elektrodenkette das bekannte Potential der Bezugselektrode abzieht, so erhält man das Einzelpotential der Meßelektrode: dieses ist unmittelbar ein Maß für die Wasserstoffionenkonzentration oder den p_H -Wert der Prüflösung. Da jedes Potential einem



Abb. 188.

bestimmten p_H -Wert entspricht, wird die Potentialskala bei elektrometrischen Instrumenten zur p_H -Messung gleich auf p_H -Werte geeicht.

Für technische Messungen eignet sich das stabil gebaute Betriebs-Ionometer nach TRENEL (Abb. 188)¹⁾. Es ist ein stets gebrauchsfertiges Kompensationspotentiometer zur elektrometrischen Bestimmung des p_H -Wertes mit der Chinhydrin- oder Wasserstoffelektrode. Ohne vorherige Einregulierung ist es nach dem Anschließen der Elektroden sofort meßbereit; eine Messung dauert 10–15 Sekunden. Das Instrument kann auch durch Ungeschulte bedient werden.

Bei der Kompensationsmethode wird eine Meßbrücke (z. B. ein ausgespannter Meßdraht) zunächst so einreguliert, daß über ihrer ganzen Länge eine bekannte Spannung, z. B. die Normalelementspannung von 1018 mV abfällt. Mittels eines Schleifkontaktes lassen sich von der Meßbrücke sämtliche Spannungen bis zu einer

¹⁾ Hersteller: F. u. M. LAUTENSCHLÄGER, München.

Höchstspannung von 1018 mV abgreifen. Gegen diese Spannung wird das Element, bestehend aus Bezugs- und Meßelektrode, geschaltet. Durch Verschieben des Schleifkontaktes stellt man die Teilspannung der Meßbrücke und die Spannung der Elektrodenkette auf Gleichheit ein. Ein Nullgalvanometer, das im Kompensationskreis liegt, zeigt das Erreichen dieser Stellung durch Stromlosigkeit an, wonach man an der Meßbrücke die gesuchte Spannung bzw. den p_H -Wert direkt ablesen kann.

Beim Röhrenvoltmeter, welches für besonders genaue Messungen verwendet wird, legt man die Spannung der Elektrodenkette zwischen Gitter und Heizfaden einer Radioröhre, welche durch eine Heiz- und Anodenbatterie gespeist wird. Die an das Gitter angelegte Spannung steuert den durch die Röhre fließenden Anodenstrom in dem Sinne, daß bei Erhöhung der Gitterspannung der Anodenstrom herabgesetzt wird, während er bei Erniedrigung der Gitterspannung erhöht wird. Die Stärke des meßbaren Anodenstroms ist ein Maß für die Größe des Gitterpotentials der Elektrodenkette und damit für die p_H -Zahl.

Als Meßelektrode werden hauptsächlich die Chinhydronelektrode und die Wasserstoffelektrode verwendet; seltener trifft man die Glaselektrode und die Antimonelektrode an.

Die Chinhydronelektrode. Chinhydron ist eine organische Verbindung, die ein Gleichgewicht zwischen Chinon und Hydrochinon darstellt. Wenn man der zu prüfenden Lösung von 100 cm³ etwa 0,5 g dieses Stoffes zusetzt, wird die Lage des Gleichgewichts durch den p_H -Wert der Lösung bestimmt. Die Chinhydron-elektrode besteht aus einem einfachen Gold- oder Platindraht, welcher in die Lösung eintaucht.

Die Wasserstoffelektrode ist grundlegend für elektrometrische p_H -Messungen. Sie besteht aus einem Platinblech, welches von „Platinschwarz“ (elektrolytisch abgeschiedenes Platin in feinverteilter Form) bedeckt ist. Um diese Elektrode läßt man Wasserstoffgas perlen; das Platinschwarz absorbiert das Gas und das Blech verhält sich so, als wenn es eine Elektrode aus Wasserstoffgas wäre. Diese Elektrode kann durch Arsen vergiftet werden und ist empfindlich gegen Verunreinigungen des Wasserstoffs mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff oder Sauerstoff.

Die Glaselektrode. Wenn zwei Lösungen von bekanntem und zu prüfendem p_H -Wert durch eine dünne Glasmembran voneinander getrennt werden, und wenn man in jede Lösung eine geeignete Elektrode eintaucht, wird die Spannung dieses Elements vom p_H -Wert der zu prüfenden Lösung abhängen. Zweckmäßigerweise wird die dünne Glasmembran als Kugel ausgebildet, wobei man die Lösung von bekanntem p_H -Wert in das Innere der Kugel gibt, während die zu prüfende Lösung die äußere Fläche der Kugel umspült. Als Elektroden verwendet man Drähte aus Gold oder Platin. Die Messung mit Glaselektroden hat den Vorteil, daß auch der p_H -Wert oxydierender Stoffe bestimmt werden kann. Über 10,0 p_H sind die Ergebnisse nicht mehr genau, weshalb die Glaselektrode für die Messung stärker alkalischer Lösungen nicht verwendet werden kann.

Die Antimonelektrode besteht aus einem Stück reinem Antimon, welches in die zu prüfende Lösung getaucht wird. Diese Methode benötigt keinerlei Zusatzchemikalien und hat den Vorteil, für kontinuierliche p_H -Messungen (z. B. zur fortlaufenden Messung des p_H -Wertes großer Nickelbäder) geeignet zu sein. Bei hohen p_H -Werten arbeitet diese Elektrode ungenau.

b) Die kolorimetrische Methode. Von den kolorimetrischen Methoden seien hier der Reaktionsmesser mit Indikatorlösungen nach MICHAELIS, der Folienfarbmesser (Folienkolorimeter) nach WULFF und das LPW-Peha-Papier genannt.

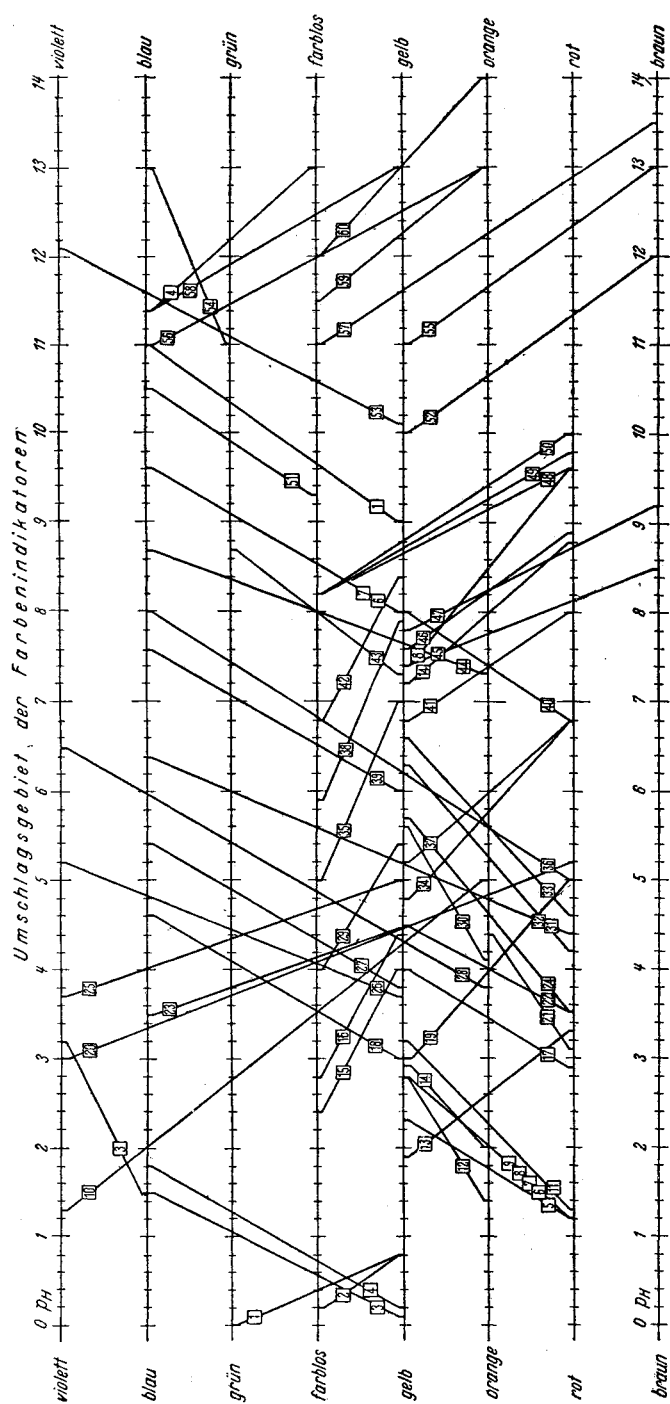


Abb. 189.

1 α -Naphtholbenzein	14 α -Kresolrot	25 Benzolazo- α -naphthyl-amin	36 Bromkresolpurpur	48 Phenoltetrajodphthalein
2 Pikrinsäure	15 β -Dinitrophenol	26 Alizarinsulfosaures Natrium	37 Azolitmin	49 o-Kresolphthalein
3 Methylviolett	16 α -Dinitrophenol	27 Bromkresolgrün	38 m-Dinitrobenzol	50 Phenolphthalein
4 Malachitgrün	17 Dimethylgelb	28 Rosazurin	39 Bromthymolblau	51 Thymolphthalein
5 Metanilgelb	18 Bromphenolblau	29 γ -Dinitrophenol	40 Neutralrot	52 Salicylgelb
6 Thymolblau	19 Tetraajodphenolsulfonphthalein	30 Isopikraminsäure	41 Rosasäure	53 Alizarinengelb
7 Xylenolblau	20 Kongo	31 Methylnrot	42 Meta-Nitrophenol	54 Alizarinblau S
8 m-Kresolrot	21 Methylorange	32 Lackmoid	43 Diorthohydroxystyrylketon	55 Tropäolin O
9 Benzolazodiphenylamin	22 Äthylorange	33 Propylrot	44 α -Naphtholphthalein	56 Poirriers Blau
10 Benzopurpurin	23 p-Sulfo-o-methoxybenzol	34 Chlorphenolrot	45 Brillantgelb	57 Nitramin
11 Tropäolin OO	24 Benzolsulfosaure-azok-naphthylamin	35 p-Nitrophenol	46 Tropäolin OOO	58 Na-Indigosulfonat
12 o-Tolubolazo-o-tolidin			47 Curcumin	59 2,4,6-Trinitrotoluol
13 p-Benzolsulfosaureazobenzylanilin				60 1,3,5-Trinitrobenzol

Die kolorimetrischen Meßmethoden beruhen auf der Verwendung von Indikatoren. Indikatoren sind organische Farbstoffe, die ihren Farbton mit dem Säuregrad des Lösungsmittels, in dem sie gelöst sind, verändern. Der Lackmusfarbstoff z. B. schlägt in einer Lösung, deren Reaktion sich von alkalisch nach sauer verschiebt, langsam von blau nach rot um. Der „Umschlagsbereich“ eines Indikators umfaßt ca. 2 p_H -Einheiten. In diesem Bereich nimmt der Indikator in stufenlosem Übergang alle Farbtöne an, die zwischen den beiden Endfarben liegen.

Durch eine geeignete Bestimmung des Farbtones mit Hilfe einer Vergleichsskala ist es also möglich, den Säuregrad bzw. die Alkalität der zu prüfenden Lösung direkt zu messen. Von der Empfindlichkeit, mit der sich der Farbton bei der Verschiebung des Säuregrades verändert, und von seinem Umschlagsbereich hängt es hauptsächlich ab, ob ein gegebener Indikator für einen bestimmten Zweck verwendbar ist. Die Umschlagsbereiche liegen bei den einzelnen Indikatoren sehr verschieden und verteilen sich über die ganze p_H -Skala von 0–14, so daß man für jeden p_H -Bereich den geeigneten Indikator finden kann.

Ein Verzeichnis der bekannten Indikatoren mit den dazugehörigen Umschlagsbereichen und Umschlagsfarben gibt Abb. 189¹⁾.

Der Apparat nach MICHAELIS verwendet als Farbskala eine Reihe von geeichten Pufferlösungen von verschiedener p_H -Zahl, die mit Indikator versetzt sind. Die Lösungen befinden sich in luftdicht verschlossenen Röhrchen, sind entsprechend ihrem Säuregrad verschieden gefärbt und bilden insgesamt eine Skala. Die zu prüfende Lösung wird mit der gleichen Menge Indikator versetzt und auf Farbgleichheit mit einem der Meßröhrchen geprüft. (Bei farbigen Lösungen wird die Eigenfarbe der Lösung durch einen „Komparator“ kompensiert.)

Beim Folienkolorimeter (Folienfarbmesser) nach WULFF wird ein chemisch indifferenten Acetylcellulosestreifen, der mit Indikatorfarbstoff imprägniert ist, in die zu prüfende Lösung 1–2 Minuten eingetaucht. Die Lösung wird hierbei vom Cellulosestreifen aufgenommen und verändert den Farbton des Indikators. Durch Vergleich des sich einstellenden Farbtones mit einer geeichten Farbskala kann man die p_H -Zahl unmittelbar ablesen. Das Folienkolorimeter stellt eine sehr sinnreiche Vorrichtung zur Bestimmung der p_H -Zahl dar und hat auch in der Galvanotechnik starke Verbreitung gefunden. Trotzdem erschien auch dieses einfache Instrument vielen Praktikern noch zu umständlich und zu kostspielig, und man bemühte sich, die p_H -Messung noch weiter zu vereinfachen.

10. Das LPW-Peha-Papier.

In dem Bestreben, die p_H -Messung in der Galvanotechnik auf die denkbar einfachste Form zu bringen, gelang es nach ausführlichen Versuchen unter Verwendung eines patentierten Prinzips ein Hilfsmittel auszuarbeiten, welches die Bestimmung der p_H -Zahl in einfachster Weise mit ausreichender Genauigkeit ermöglicht.

Das LPW-Peha-Papier²⁾, welches zuerst für die Bestimmung des Säuregrades in Nickelbädern ausgearbeitet wurde, vereinigt in sich die einfache Handhabung des Lackmuspapiers mit der Meßgenauigkeit des Folienfarbmessers. Der Peha-Papierstreifen besteht aus Filterpapier von besonderer Eignung und ist mit 7 Querstreifen in verschiedenen Farben imprägniert (Abb. 190). Der mittlere breite Streifen stellt den Indikator dar, während die 6 schmalen Streifen die unveränderliche Vergleichsskala verkörpern. Die Streifen der Vergleichsskala sind verschiedenfarbig, und

¹⁾ J. v. DUBSKÝ u. A. LANGER: Z. anal. Chem. 107 (1936) S. 189.

²⁾ G. KLOZ, Leipzig: DRP. 663 478 vom 3. 10. 1933; Alleinvertriebsrecht für die Galvanotechnik: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

zwar so, daß jede Farbe der Skala der Umschlagsfarbe des Indikators bei der daneben vermerkten p_H -Zahl entspricht. Man mißt also die p_H -Zahl eines Nickelbades durch Eintauchen des Streifens und Vergleichen der veränderten Indikator-Farbe mit der Farbskala. Die Gebrauchsvorschrift ist außerordentlich einfach und lautet wie folgt:

1. Streifen mit sauberen, trockenen Fingern am oberen Ende herausnehmen.
2. Eine Sekunde in die zu messende Lösung tauchen.
3. Anhängende Flüssigkeit durch Schütteln abschleudern und Streifen auf sauberes weißes Filterpapier legen.
4. Feststellen, welcher Meßstreifen mit der Farbe des Indikators übereinstimmt oder dieser am nächsten kommt.
5. Papierstreifen mit Standardstreifen vergleichen und p_H -Zahl bestimmen (Zwischenwerte werden geschätzt).

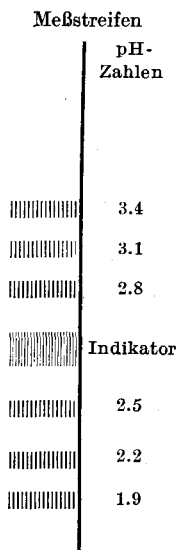


Abb. 190.

Mit Hilfe des Peha-Papiers ist also jeder in der Lage, den Säuregrad einer bestimmten Lösung in wenigen Sekunden festzustellen. Die Vorzüge des Peha-Papiers gegenüber anderen kolorimetrischen Verfahren sind folgende:

1. Die stark schwankende Eigenfärbung der Bäder wird ohne einen besonderen Komparator ausgeglichen.
2. Die Farbskala ist durch die Art der Verpackung gegen Lichteinflüsse geschützt und bleibt deshalb nahezu unbegrenzte Zeit haltbar.
3. Irgendwelche besonderen Gerätschaften, wie Gläser, Vergleichsröhren, Vergleichsfarben, Folien, Indikatorlösung usw. fallen weg.
4. Man kann das Papier für besondere Verwendungszwecke eichen.

Der letzte Punkt ist besonders wichtig aus folgendem Grunde: Sämtliche kolorimetrischen Meßeinrichtungen werden mit Hilfe von Pufferlösungen geeicht. Man kann nun die Beobachtung machen (über welche auch in der Fachliteratur wiederholt berichtet wurde), daß solche Einrichtungen bei der Messung von Nickelbädern Werte liefern, die gegenüber den elektrometrisch gefundenen Werten zu hoch, manchmal auch zu niedrig ausfallen. Der Meßwert wird nicht nur durch den Salzgehalt („Salzfehler“) und die Pufferung der zu prüfenden Lösung beeinflusst; genaue Untersuchungen ergaben vielmehr, daß sogar das Metall selbst den Meßwert in bestimmter Richtung verändert. Für diesen Einfluß wurde die Bezeichnung „Metallfehler“ vorgeschlagen¹⁾. Das p_H -Papier gibt nun die Möglichkeit, die Meßskala nicht mit Pufferlösungen, sondern gleich mit elektrometrisch eingestellten Lösungen der besonderen Verwendungsart, z. B. mit Nickelbädern, Zinkbädern usw. zu eichen.

Man kann also auf diese Weise „Salzfehler“ und „Metallfehler“, welche bei den bisherigen kolorimetrischen Meßverfahren eine wesentliche Rolle gespielt haben, gleichzeitig beseitigen.

Durch Verwendung bisher unbekannter Indikatoren war es möglich, den beim Bromkresolpurpur störenden Dichroismus auszuschalten.

Im Interesse der Erzielung genauer und vergleichbarer p_H -Werte ist es bei sämtlichen p_H -Meßmethoden nötig, die Bestimmung bei Zimmertemperatur vorzunehmen. W. BLUM²⁾ hat bereits im Jahre 1929 gezeigt, daß die Säurezahl bei der

¹⁾ R. SPRINGER: Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 732/6.

²⁾ W. BLUM u. N. BEKKEDAH: Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 291/324.

Erhöhung der Temperatur von 25° auf 40° um etwa 0,22 p_H zu niedrig gemessen wird (eine Folge der Salzhydrolyse).

Zum Prüfen der verschiedenen Bäder werden benötigt:

- LPW-Peha-Papier I für normale Nickelbäder, Meßbereich 5,2–6,7 p_H .
 LPW-Peha-Papier II für saure galvanische Bäder, ausgenommen Zinkbäder, Meßbereich 3,6–5,0 p_H .
 LPW-Peha-Papier III für saure Zinkbäder, Meßbereich 3,7–5,3 p_H .
 LPW-Peha-Papier IVa für heiße, besonders stark saure Nickelbäder und für Spiegelverkupferungsbäder, Meßbereich 1,9–3,4 p_H .
 LPW-Peha-Papier IVb für Weinsteinlösungen, Meßbereich 1,2–3,4 p_H .
 LPW-Peha-Papier Va für saure Kupferbäder (z. B. normale Galvanoplastikbäder und Schnellgalvanoplastikbäder; auch für bestimmte andere saure Bäder geeignet), Meßbereich 0,9–1,5 p_H , 5–40 g/l Schwefelsäure.
 LPW-Peha-Papier VI für cyanidische Messing-, Kupfer- und Silberbäder, Meßbereich 9,2–11,0 p_H .
 LPW-Peha-Papier VII für cyanidische Cadmiumbäder, Tombakbäder, alkalische Zinkbäder, alkalische Zinnbäder, Entfettungsbäder, Meßbereich 11,0–13,5 p_H .

Für jedes Peha-Papier ist eine Korrekturvorschrift ausgearbeitet worden, welche die Sollwerte der Bäder, die mit diesem Papier gemessen werden können, und gleichzeitig die vorzunehmende Korrektur bei unrichtigen p_H -Werten beschreibt. Als Beispiel wird nachfolgend die Korrekturvorschrift I für Nickelbäder unter Verwendung von LPW-Peha-Papier I angeführt:

Die richtigen p_H -Zahlen der LPW-Nickelbäder, welche mit diesem Papier kontrolliert werden können, sind:

5,4–5,8 p_H für einfache Nickelbäder (alle Bäder mit 10 kg Salz pro 100 Liter).

5,2–5,6 p_H für Schnellnickelbäder (alle Bäder mit 25 kg Salz pro 100 Liter).

5,8–6,2 p_H für Trommel-, Glocken- und Schaukel-Nickelbäder.

5,5–5,9 p_H für Glanznickelbad „Spiegelglanz“.

5,8–6,2 p_H für Schwarznickelbäder „Nigrosin“.

Die erforderlichen Zusätze von Schwefelsäure bei zu wenig angesäuerten Bädern sowie von Sodalösung bei zu stark angesäuerten Bädern können nicht genau angegeben werden, weil diese von der Pufferung des Bades und der Anwesenheit von basischen Salzen als Bodenkörper abhängen.

Um dem Praktiker trotzdem ungefähre Richtlinien bei der Badkorrektur in die Hand zu geben, sind in den nachfolgenden Tabellen die erforderlichen Zuätze für oben genannte Nickelbäder angegeben. Es wird dabei angenommen, daß der p_H -Wert stets auf 5,6 korrigiert werden soll. Dieser Wert ist ein brauchbarer Mittelwert für fast alle Nickelbäder.

Tabelle Ia für einfache Nickelbäder.

Gemessener p_H -Wert	Einzustellender p_H -Wert	Zusätze für 100 Liter Bad		
		Soda calc. ¹⁾	Schwefelsäure konz. chem. rein 66° Bé	
		g	g	cm ³
5,0	5,6	10	—	—
5,3	5,6	7	—	—
5,6	5,6	—	—	—
5,8	5,6	—	6	3,3
6,1	5,6	—	20	11
6,5	5,6	—	50	27

¹⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ auf Seite 250.

Tabelle Ib
für Schnellnickelbäder sowie für Trommel-,
Glocken-, Schaukelbäder und Schwarznickelbad „Nigrosin“.

Gemessener p_H -Wert	Einzustellender p_H -Wert	Zusätze für 100 Liter Bad		
		Soda calc. ¹⁾	Schwefelsäure konz. chem. rein 66° Bé	
		g	g	cm ³
5,0	5,6	30	—	—
5,3	5,6	21	—	—
5,6	5,6	—	—	—
5,8	5,6	—	18	9,9
6,1	5,6	—	60	33
6,5	5,6	—	150	81

Tabelle Ic
für LPW-Spiegelglanz-Nickelbäder.

Gemessener p_H -Wert	Einzustellender p_H -Wert	Zusätze für 100 Liter Bad		
		Soda calc. ¹⁾	Schwefelsäure konz. chem. rein 66° Bé	
		g	g	cm ³
5,0	5,6	60	—	—
5,3	5,6	42	—	—
5,6	5,6	—	—	—
5,8	5,6	—	36	19,8
6,1	5,6	—	120	66
6,5	5,6	—	300	162

11. Die Bedeutung des p_H -Wertes in alkalischen Bädern.

Während die Bestimmung der p_H -Zahl in Nickelbädern bereits von G. B. HOGA-BOOM²⁾ vorgeschlagen wurde und sich später auch für andere saure galvanische Bäder eingeführt hat, erkannte man die Bedeutung des p_H -Wertes in alkalischen Bädern erst sehr viel später.

a) **Geschichtliches.** Zum ersten Male wurden p_H -Wert-Messungen in alkalischen Bädern von R. SEMON durchgeführt, welcher im Jahre 1929 feststellte, daß es sich empfiehlt, den p_H -Wert von Messingbädern für bestimmte Verwendungszwecke zu kontrollieren, und zwar für die Stahlvermessung zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Gummi.

Im Jahre 1936 empfahl H. P. COATS auf einer Tagung der American Electroplaters Society für Messingbäder, welche dem gleichen Zweck dienten, einen p_H -Wert von 10,1–12,1. Im gleichen Jahre (1936) veröffentlichte R. SPRINGER³⁾ die ersten Arbeiten, welche sich ausführlich mit dem p_H -Wert alkalischer Bäder befaßten. Damit wurde die Aufmerksamkeit der Fachwelt zum erstenmal auf die Bedeutung der p_H -Messung in alkalischen Bädern gelenkt.

¹⁾ Soda wird Nickelbädern als 1proz. Lösung (10 g/l) unter ständigem Umrühren langsam zugesetzt. An Stelle von Soda kann zur Erhöhung des p_H -Wertes auch konz. Ammoniak verwendet werden, welches vor der Zugabe im Verhältnis von 1 : 3 mit Wasser verdünnt wurde.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 29 (1916) S. 369/81.

³⁾ Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 732/6; Oberflächentechn. 13 (1936) S. 135/6, 149/50; Metal Ind., N. Y. 34 (1936) S. 473/6; Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 541/2.

Im Jahre 1937 veröffentlichte G. B. HOGABOOM¹⁾ seine Arbeit über den p_H -Wert alkalischer Bäder.

Die Untersuchung über die Bedeutung des p_H -Wertes für alkalische Bäder wurde von A. K. GRAHAM²⁾ fortgesetzt, welcher die Wirkung verschiedener Salze auf den p_H -Wert von Kupfer-, Silber-, Gold-, Zink-, Messing- und Zinnbädern studierte. GRAHAM zeigte, daß bei Anwesenheit von Carbonaten die Mehrzahl dieser Lösungen unter 12,0 p_H nicht gepuffert sind und daß der Pufferungsspiegel bei Gegenwart von Carbonaten bei etwa 10,3 liegt.

In diesem Zusammenhang mag noch erwähnt werden, daß J. GERSTLE³⁾ auf die Fehler der p_H -Skala hinwies und eine neue Einheit zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration, das „Dezihydrion“, vorschlug.

b) Der p_H -Wert von Messingbädern. Wie allgemein bekannt, ist die Korrektur von Messingbädern, welche nicht mehr einwandfrei arbeiten, eine der schwierigsten Aufgaben des Praktikers. Häufig gelingt es, durch verschiedene Zusätze von Cyankalium, Leitsalzen oder Metallsalzen das Bad wieder in Ordnung zu bringen. Manchmal bleibt nichts anderes übrig, als den Elektrolyten zu verdünnen und durch Zugabe von neuem Salz wieder aufzufrischen. Nicht selten versagt jedoch auch dieses radikale Verfahren, so daß sich der Praktiker dann meistens gezwungen sieht, das Bad fortlaufen zu lassen und einen Neuanfang vorzunehmen. Tastversuche bei Messingbädern zeigten, daß das Versagen der Bäder vorwiegend oberhalb bestimmter p_H -Werte auftritt. Auf Grund dieser Beobachtungen wurden systematische Versuche durchgeführt⁴⁾. Es zeigte sich z. B. bei Versuchen mit LPW-Messingdoppelsalz, daß bei p_H -Werten von 9,8–10,2 einwandfreie Niederschläge erzielt werden, sofern der Elektrolyt richtig zusammengesetzt ist. Oberhalb 10,3 p_H tritt Fleckenbildung auf. Diese Fleckenbildung wird mit steigender p_H -Zahl zusehends intensiver und erreicht bei einem p_H -Wert von etwa 10,8–11,0 ihr Maximum. Wird der p_H -Wert des Bades durch Zugabe von alkalischen Salzen noch weiter erhöht, so nimmt die Fleckenbildung allmählich wieder ab. Bei einem p_H -Wert von 12,0 bis 12,5 erhält man wieder fleckenfreie Niederschläge, welche jedoch nicht mehr die satte Farbe zeigen, die das Bad bei der normalen p_H -Zahl von 9,8–10,2 liefert, sondern ein rötliches tombakähnliches Aussehen haben. Diese mit Sorgfalt an verschiedenen Badkonzentrationen durchgeführten Versuchsreihen (siehe Tabelle) geben also nachfolgende für den Praktiker wichtigen Resultate:

1. Bei Messingbädern, welche mit LPW-Messingdoppelsalz angesetzt sind, soll der p_H -Wert 10,2 nicht übersteigen, weil die Niederschläge sonst fleckig oder mißfarbig ausfallen.
2. Wenn man rötliche Niederschläge wünscht, was besonders gegenwärtig häufig der Fall ist, so kann man das in einfacher Weise durch Erhöhung der p_H -Zahl über 12,5 erreichen. Der Ansatz eines besonderen Tombakbades ist also nicht erforderlich.

Die Erhöhung der p_H -Zahl wird durch Zugabe alkalischer Salze vorgenommen. Die Erniedrigung der p_H -Zahl erreicht man durch Zugabe von sauren Salzen oder von Säure. Bei Zugabe von Schwefelsäure, welche auf jeden Fall vorher verdünnt werden muß, ist vorsichtig zu verfahren, weil hierbei gleichzeitig beträchtliche Mengen von Cyanwasserstoff entstehen. Am besten verwendet man zur Korrektur der p_H -Zahl die von den Spezialfirmen in geeigneter Form präparierten Salze.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 51 (1937) S. 317/20.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 279/83.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 183/92.

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche des Laboratoriums der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

p _H -Zahl	100 g/l Salz	75 g/l Salz	50 g/l Salz
9,8	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe
10,0	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe
10,2	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe	fleckenfreie reine Messingfarbe
10,4	reine Messingfarbe mit einzelnen kleinsten Flecken	reine Messingfarbe mit kleinen Flecken	reine Messingfarbe mit großen Flecken
10,6	rötliche und olivgrüne Flecken	olivgrüne, streifige Flecken	einzelne olivgrüne Flecken
10,8	olivgrün und rötlich, keine Messingfarbe mehr	olivgrün mit Messingfarbe	reines Olivgrün
11,0	olivgrün und messingfarbig	olivgrün und messingfarbig	olivgrün
11,5	schwach rötlich mit Flecken	olivgrün mit Flecken	olivgrün und rötlich mit Flecken
12,0	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich	rötlich mit Flecken
12,5	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich
13,0	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich
13,5	fleckenfrei rötlich	fleckenfrei rötlich	rötlich mit Zinkflecken

Obige Ausführungen beziehen sich in erster Linie auf Bäder, die mit LPW-Messingdoppelsalz angesetzt sind. Doch wurden auch bei Salzen anderer Präparation die gleichen Beobachtungen gemacht. Nur bei Bädern, welche keine Chloride enthalten und mit Cyanzink von höchster Reinheit angesetzt wurden, liegen die Verhältnisse etwas anders; hier ändert sich die Farbe bei einem p_H-Wert von 10,3 bis 10,4 vom messinggelb gleich nach rötlichgelb. Das zwischenliegende mißfarbige Gebiet wird also hier übersprungen; man muß deshalb annehmen, daß das mißfarbige Intervall eine Folge geringster, analytisch kaum noch feststellbarer Fremdmetallverunreinigungen ist. Im übrigen tritt die Mißfarbe auch bei solchen Bädern nach einer gewissen Arbeitszeit auf: ein Zeichen dafür, daß die erwähnten Verunreinigungen auch in reinstem Anodenmessing vorhanden sind, so daß man bei Bädern der Praxis stets mit einem mißfarbigen Intervall wird rechnen müssen.

Einige interessante Beobachtungen, die in diesem Zusammenhang noch gemacht worden sind, seien nachfolgend kurz mitgeteilt:

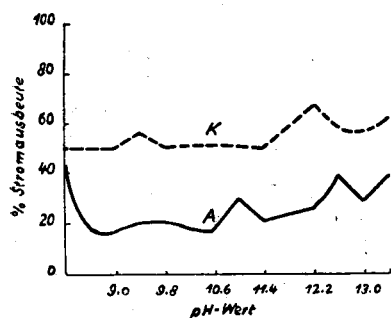
1. Der p_H-Wert eines richtig zusammengesetzten Messingbades ändert sich bei nicht allzu großer Verdünnung fast gar nicht. Es wurden gemessen:

bei 100 g/l Salz 9,8 p_H
bei 75 g/l Salz 9,8 p_H
bei 50 g/l Salz 9,9 p_H.

2. Zusätze von 0,5–2 g/l Cyancadmium verschieben die Farbe des Messingniederschlages nach rot hin.
3. Zusätze von 0,5 g/l Bleioxyd ergeben bei Bädern, die im Intervall von 10,4 bis 12,5 p_H fehlerfrei arbeiten, in diesem Intervall olivgrüne Flecken; doch dürfte die Gegenwart von Blei allein die beobachtete Erscheinung bei handelsüblichen Messingbädern nicht erklären, da die vorhandene Menge an störenden Fremdmetallen hier wesentlich geringer ist.

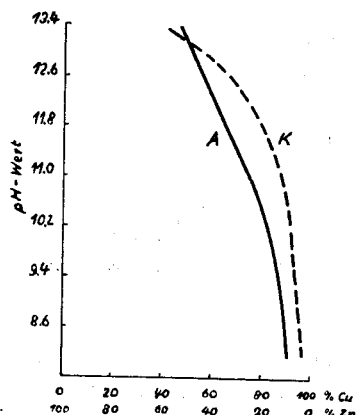
HOGABOOM¹⁾ stellte durch Reihenversuche folgendes fest:

1. Messingbäder sind gegen Änderungen der p_H -Zahl besonders empfindlich.
2. Die anodische und kathodische Stromausbeute von Messingbädern steigt zwischen 9,0 und 13,5 p_H mit steigender p_H -Zahl langsam an, wie Abb. 191 zeigt.
3. Der Kupfergehalt der abgeschiedenen Messingniederschläge sinkt mit der p_H -Zahl des Bades (Abb. 192).
4. Hinsichtlich der Farbe des bei verschiedenen p_H -Werten niedergeschlagenen Metalls stimmen die Feststellungen SPRINGERS und HOGABOOMS nicht überein. Als Ursache hierfür kommt die verschiedene Zusammensetzung der verwendeten Bäder in Frage.
5. Der optimale p_H -Wert eines Messingbades hängt vom Metallgehalt des Bades, vom Kupfer-Zinkverhältnis im Bade und in der Anode, von der Arbeitstemperatur und von den Zusätzen ab.



Cyanidisches Messingbad

Abb. 191.



Cyanidisches Messingbad

Abb. 192.

c) Der p_H -Wert cyanidischer Kupferbäder. Auch bei cyanidischen Kupferbädern ist die Kontrolle des p_H -Wertes von Bedeutung. Die Erfahrung hat gelehrt, daß sich besonders in erwärmten Bädern verhältnismäßig rasch freies Ätzalkali bildet, wodurch die p_H -Zahl ständig steigt. Da der beim Galvanisieren entweichende Wasserstoff stets auch feinste Badflüssigkeitsteilchen mitreißt, üben diese bei höherer p_H -Zahl des Bades infolge ihres freien Ätzalkaligehaltes auf die Schleimhäute einen sehr intensiven Reiz aus (ähnlich wie bei elektrolytischen Entfettungsbädern). Verfasser konnte in der Praxis selbst einen Fall beobachten, wo ein Kupferbad, welches eine p_H -Zahl von etwa 12,0 besaß, die daran Beschäftigten erheblich belästigte. Nach Senkung der p_H -Zahl durch Zugabe eines sauren Salzes hörte diese Belästigung auf.

Um festzustellen, bei welchem Cyankaliumgehalt und bei welcher p_H -Zahl Kupferbäder am besten arbeiten, wurden Versuche mit nachfolgenden Badzusammensetzungen durchgeführt²⁾:

1. 20 g/l Kupfer + 20 g/l freies Cyankalium.
2. 20 g/l Kupfer + 15 g/l freies Cyankalium.
3. 20 g/l Kupfer + 10 g/l freies Cyankalium.
4. 20 g/l Kupfer + 5 g/l freies Cyankalium.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 51 (1937) S. 317/20.

²⁾ R. SPRINGER: Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 735.

Es ergab sich folgendes:

1. Bäder der Zusammensetzung 1 liefern bei p_H -Werten von 9,7–10,4 blasige Niederschläge.
2. Oberhalb 12,5 p_H ist das Kristallkorn der Niederschläge besonders fein und die Farbe dunkler.
3. Außer vom Cyankaliumgehalt hängt die Blasenbildung auch von der Stromdichte ab.
4. Die anodische und kathodische Stromausbeute cyanidischer Kupferbäder wird durch den p_H -Wert nicht verändert.
5. Der Cyankaliumverbrauch ist bei höheren p_H -Werten etwas größer als bei niedrigeren p_H -Werten.

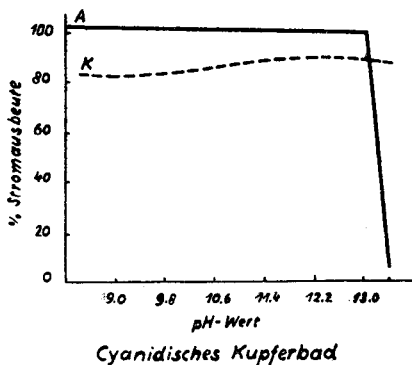


Abb. 193.

6. Es empfiehlt sich, in der Praxis mit p_H -Werten über 10,7 zu arbeiten.

HOGABOOM machte an cyanidischen Kupferbädern folgende Beobachtungen:

1. Mit steigender p_H -Zahl werden die Niederschläge streifiger.
2. Bei 13,5 p_H sinkt die anodische Stromausbeute fast auf Null herab, wie Abb. 193 zeigt.
3. Im Rochellesalz-Kupferbad werden Niederschläge über 13,5 p_H dunkelrot.
4. Es empfiehlt sich, in cyanidischen Kupferbädern bei p_H -Werten von 11,0–12,2 zu arbeiten.

d) Der p_H -Wert cyanidischer Cadmiumbäder. Auch bei Cadmiumbädern kommt der

p_H -Messung eine gewisse Bedeutung zu. Reihenversuche haben gezeigt, daß Cadmiumüberzüge aus Bädern von 12,0–13,0 p_H die größte Haftfestigkeit besitzen. Wenn ein Cadmiumbad blasige oder abblätternde Niederschläge liefert, so ist hieran gewöhnlich eine zu niedrige p_H -Zahl schuld, sofern der Fehler nicht durch zersetzte Glanzzusatzsalze verursacht wurde. Man wird also in Cadmiumbädern zweckmäßigerweise nicht unter einem p_H -Wert von 12,0 arbeiten. Durch Zugabe alkalischer Salze gelingt es leicht, solche Bäder wieder in Ordnung zu bringen. Die Erhöhung der p_H -Zahl vergrößert hierbei nicht nur die Haftfestigkeit, sondern verfeinert auch das Kristallkorn. Den Anstieg des p_H -Wertes bei Zugabe von Natriumhydroxyd beschreibt Abb. 194.

Abweichend von diesen Feststellungen fand HOGABOOM, daß man in Cadmiumbädern am besten zwischen 9,4 und 10,2 p_H arbeitet; bei 12,0–13,0 p_H ließ die Glanzwirkung nach. Das unterschiedliche Ergebnis ist wieder ein Beispiel dafür, daß der optimale p_H -Wert von der Badzusammensetzung abhängt. Die anodische und kathodische Stromausbeute cyanidischer Cadmiumbäder wird nach HOGABOOM durch den p_H -Wert kaum beeinflusst.

e) Der p_H -Wert cyanidischer Silberbäder. Im Laboratoriumsversuch gelang es nicht, einen Einfluß der p_H -Zahl auf die Qualität des Niederschlages mit Sicherheit festzustellen. In der Praxis hatte es manchmal den Anschein, als ob Bäder mit p_H -Werten über 11,8 weniger gut arbeiten, doch muß hierüber noch Beobachtungsmaterial gesammelt werden.

HOGABOOM empfiehlt für Silberbäder das p_H -Intervall von 10,2–11,4. Die Stromausbeuten werden nach seinen Angaben durch den p_H -Wert nicht beeinflusst.

f) Der p_H -Wert cyanidischer Zinkbäder. Cyanidische Zinkbäder sollen nach SPRINGER und HOGABOOM übereinstimmend einen p_H -Wert über 13,5 besitzen. Den Verlauf der anodischen und kathodischen Stromausbeutekurven zwischen 12 und 13,5 p_H gibt Abb. 195 anschaulich wieder.

g) Zusammenfassung über den Einfluß des p_H -Wertes in alkalischen Bädern.

1. Der p_H -Wert kann die Arbeitsweise alkalischer Bäder beträchtlich beeinflussen, und zwar
 - a) die anodische und kathodische Stromausbeute,
 - b) das Aussehen und die mechanischen Eigenschaften des Niederschlages,
 - c) die Zusammensetzung von Legierungsniederschlägen.
2. Der optimale p_H -Bereich hängt weitgehend von der Zusammensetzung des Bades ab.
3. Auf jeden Fall wird es in Zukunft in Gebrauchsanweisungen und bei der Angabe von Badrezepten nötig sein, neben der Stromdichte und der Temperatur auch den optimalen p_H -Bereich des Bades anzuführen.

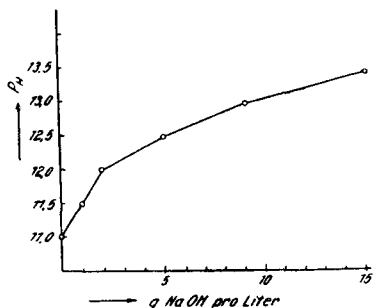
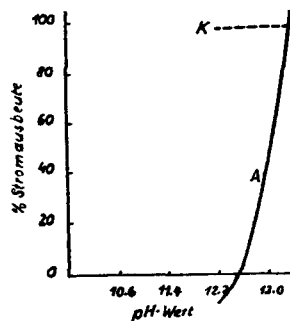


Abb. 194.



Cyanidisches Zinkbad

Abb. 195.

h) Einfluß des p_H -Wertes auf die anodische Oxydation des Cyankaliums. Die Tatsache, daß Cyankalium durch anodisch entstehenden Sauerstoff angegriffen und zerstört wird, ist schon lange bekannt. Unbekannt war bisher, in welchem Ausmaß die oxydierende Wirkung des anodischen Sauerstoffs durch die p_H -Zahl und die Stromdichte beeinflußt wird. Nachfolgende Tabelle gibt hierauf die Antwort und zeigt, wieviel g/l Cyankalium in der Amperestunde durch anodische Sauerstoffentwicklung zerstört werden¹⁾.

Versuchsbedingungen:

Gehalt der Lösung: 100 g/l Cyankalium.

Temperatur: 20°.

Belastung: 50 Ah/l.

p_H -Wert	3 A/dm ²	6 A/dm ²
11,0	0,76	0,81
12,0	0,75	0,78
13,5	0,20	0,23

Diese Tabelle lehrt:

1. Je höher die Stromdichte, desto stärker die Oxydationswirkung.

2. Je höher die p_H -Zahl, desto schwächer die Oxydationswirkung.

Aus diesen Tatsachen ergeben sich die folgenden praktischen Schlußfolgerungen:

1. Cyanalkali wird in allen cyanidischen Bädern, wo anodisch Sauerstoff entsteht, in nicht unerheblicher Menge zerstört. Die früher in der Praxis angenommene Zerstörung durch die Kohlensäure der Luft ist also nicht die ein-

¹⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen des Laboratoriums der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. Leipzig.

zige Ursache. In Wirklichkeit wird Cyankalium besonders in Entfettungsbädern zum größeren Teil durch Oxydation zerstört.

2. In jedem cyanidischen Bad, welches an der Anode Sauerstoff entwickelt, muß man auch mit dem Vorhandensein von Zersetzungsprodukten des Cyankaliums rechnen, welche von einer bestimmten Konzentration an sichtlich störend wirken und die bekannten Alterserscheinungen cyanidischer Bäder verursachen.

IV. Einfluß der Arbeitsbedingungen.

1. Badtemperatur.

Die Temperatur ist auf die Arbeitsweise galvanischer Bäder von großem Einfluß. Die Temperatur von Bädern, welche bei Zimmertemperatur arbeiten sollen, darf nicht unter 15° sinken, braucht aber auch nicht viel höher zu liegen, wenn nicht besondere Gründe dazu Anlaß geben. Ein Thermometer nach Celsius zum Messen der Badtemperatur ist daher eines der wichtigsten Geräte jedes galvanischen Betriebes; es wirft kein gutes Licht auf einen solchen Betrieb, wenn gerade dieses Meßgerät fehlt.

Bäder, die zu kalt sind, arbeiten schlecht oder versagen vollständig; der Galvaniseur hat daher im Winter mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die er im Sommer gar nicht kennt. Während der kalten Jahreszeit muß die Temperatur der Bäder vor Arbeitsbeginn stets erst auf $18-20^{\circ}$ gebracht werden. Kleine Bäder wird man durch Erwärmung in einem emaillierten Eisentopf auf die richtige Temperatur bringen; große Bäder erwärmt man am besten durch Einführung von Heizschlangen, keinesfalls aber durch direktes Einleiten von Dampf, welcher meist Fett mit sich führt und die Bäder verderben kann. Eine gut eingerichtete galvanische Anstalt sollte im Winter Tag und Nacht gleich warm gehalten werden, um das lästige Vorwärmen der Bäder vor Arbeitsbeginn zu ersparen.

Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Leitfähigkeit der Bäder zu, mit sinkender Temperatur dagegen ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist darin zu suchen, daß die innere Reibung des Lösungsmittels mit steigender Temperatur abnimmt, wodurch die Beweglichkeit der Ionen zunimmt. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten aber wird ausschließlich durch die Beweglichkeit seiner Ionen bestimmt.

Mit steigender Temperatur verbessert sich auch die Streuung der Stromlinien, so daß man in warmen Bädern oft Arbeiten ausführen kann, die in kalten Elektrolyten nur schwierig, oft auch gar nicht möglich sind, z. B. das Galvanisieren von Hohlkörpern. In warmen Bädern können Metallniederschläge von größerer Stärke erzeugt werden als in kalten Bädern; dieses betrifft namentlich Nickelbäder. Auch die Löslichkeit der Anoden wird durch Steigerung der Badtemperatur in hohem Maße günstig beeinflusst, so daß selbst schwerlösliche, gewalzte Metallanoden bei Temperaturen über 35° meist glatt in Lösung gehen.

Die Erwärmung der Bäder erniedrigt auch die Badspannung, da zur Erzielung der gleichen Stromdichte bei geringerem spezifischen Badwiderstand eine kleinere Spannung nötig ist. Gleichzeitig wird die Polarisierung an den Anoden und an der Ware verringert. In vielen Bädern rücken die Abscheidungspotentiale der Metalle und des Wasserstoffs bei Temperaturerhöhung soweit auseinander, daß sich schließlich nur noch wenig Wasserstoff mit dem Niederschlagsmetall abscheidet, wodurch die Qualität der Niederschläge wesentlich verbessert wird. Man findet z. B. in heißen Nickelbädern eine so geringe Gegenspannung durch Polarisierung, daß man in $70-80^{\circ}$ heißen Bädern mit einer Polarisierung von fast Null rechnen kann, trotz der hohen angewendeten Stromdichte. Gleichzeitig ist der Niederschlag aus heißen Bädern duktiler und frei von mitabgeschiedenem Wasserstoff.

2. Stromdichte.

Der Einfluß der Stromdichte auf die Struktur und das Aussehen des Niederschlages ist bereits im theoretischen Teil ausführlich behandelt worden. An dieser Stelle mag lediglich der Stromdichteinfluß auf die Anoden und die Zusammensetzung des Bades kurz besprochen werden.

a) **Der Einfluß der Stromdichte auf die Anodenlöslichkeit.** Durch Erhöhung der Stromdichte nimmt die Löslichkeit jeder Anode ab, was im Absinken der anodischen Stromausbeute zum Ausdruck kommt.

Wenn die anodische Stromausbeute weniger als 100% beträgt, so bildet sich Sauerstoff, welcher unerwünschte oxydierende Wirkungen im Bade hervorrufen kann; außerdem wird die Anode hierdurch noch weiter passiviert. Liegt der Wert der anodischen Stromausbeute schließlich unter dem Wert der kathodischen Stromausbeute, so wird das Bad in seinem Metallgehalt verarmen; außerdem werden sich zusätzliche Mengen von Säure oder Alkali bilden, die ihrerseits wieder die Abscheidungsverhältnisse an der Kathode ungünstig beeinflussen. Man wird deshalb die anodische Stromdichte stets der Leistungsfähigkeit der Anoden anpassen.

b) **Der Einfluß der Stromdichte auf den p_H -Wert des Bades.** In sauren Bädern wird die p_H -Zahl bei zu hohen kathodischen Stromdichten infolge der Mitabscheidung von Wasserstoff ansteigen, während sie bei zu hohen anodischen Stromdichten, wie bereits erwähnt, sinken wird. In alkalischen Bädern wird man bei zu hohen anodischen und kathodischen Stromdichten einen Anstieg des p_H -Wertes beobachten.

c) **Der Einfluß der Stromdichte auf absichtliche Oxydations- und Reduktionswirkungen.** Soll sich in einem galvanischen Bade ein absichtlicher Oxydationsvorgang vollziehen, z. B. die Autoxydation von dreiwertigen Chromsalzen im Chrombade, so wird man mit möglichst großer Anodenfläche und möglichst kleiner Kathodenfläche, d. h. mit kleiner anodischer und großer kathodischer Stromdichte arbeiten. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß nicht die kleine anodische Stromdichte als solche, wie manchmal falsch vermutet wird, sondern die große Anodenfläche die Oxydation begünstigt. Die Kleinheit der anodischen Stromdichte ist also nicht Ursache der Oxydationswirkung, sondern die unter praktischen Arbeitsverhältnissen unvermeidliche Begleiterscheinung einer großen Anodenfläche.

Bei beabsichtigten Reduktionsvorgängen wird man natürlich das umgekehrte Elektrodenverhältnis wählen.

3. Einfluß der Warenanordnung im Bade.

a) **Einfluß der Anordnung.** Es wurde bereits erwähnt, daß man die Ware meist zwischen zwei Anodenreihen hängt. Der Grund für diese Vorschrift liegt in folgender Tatsache: Die Stromleitung im Bade, die analog den Kraftlinien in einem magnetischen Feld verläuft, wählt, wie jede andere physikalische Kraft, den Weg des geringsten Widerstandes. Hat man nun eine Anordnung von Waren und Anoden, wie die in Abb. 196 gezeichnete, in einem Bade hängen, so wird der elektrische Strom in Form von Stromlinien am Objekt A vorwiegend nur bis zur Fläche a—b, die der Anode gegenübersteht, wirken und Metallionen entladen. Die Stromleitung zum Gegenstand B erfolgt in der Weise, daß der Strom von der Fläche a—b bis zur Fläche c—d des Körpers A vom Metall geleitet und erst von der Fläche c—d bis zum Gegenstand B elektrolytisch weitergeleitet wird. Nun wirkt die Fläche c—d des Körpers A als Anode, während B Kathode ist. Die Folge davon ist, daß von c—d Metall gelöst wird, wenn die Anionen des Bades mit dem betreffenden Metall

lösliche Verbindungen bilden; es wird also an c—d nicht nur kein Metall ausgeschieden, sondern die Ware wird an dieser Stelle angegriffen.

Ein weiterer Grundsatz, insbesondere bei der Galvanisierung größerer Flächen oder voluminöser Gegenstände, ist der, daß die Ware im Interesse eines allseitigen gleichmäßigen Niederschlages von den Anoden überall etwa gleich weit abstehen soll. Man wird also bei flachen Gegenständen, wie z. B. bei Blechen, die Anoden annähernd so tief einhängen, wie der eingehängte Gegenstand reicht, und die Anoden gegenüber der Warenfläche gleichmäßig verteilen. Bei voluminösen großen Teilen mußte man den Anoden eine der Warenoberfläche entsprechende Form geben, z. B. beim Galvanisieren einer Kugel die Anoden kugelförmig krümmen.

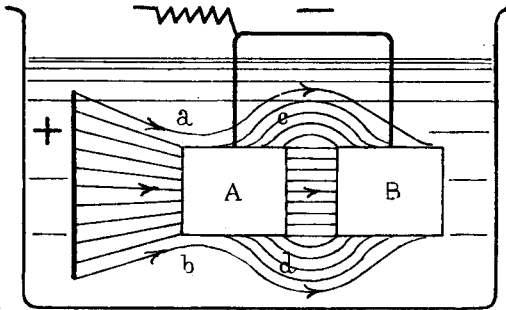


Abb. 196.

Weil dies aber praktisch nicht leicht durchführbar ist und gewöhnlich flache Anoden verwendet werden, behilft man sich meistens so, daß man die Anoden möglichst weit von den zu galvanisierenden Gegenständen weghängt und diese Entfernung um so größer macht, je größer die Unebenheit des Gegenstandes ist. Außerdem pflegt man solche Gegenstände zu wenden oder automatisch zu drehen, um Differenzen in der Metallaufgabe auszugleichen. Natürlich gelten dann

die vorgeschriebenen Werte für die Badspannung nicht mehr; man hat bei der großen Elektrodenentfernung eine höhere Badspannung anzuwenden, wenn man die verlangte Stromdichte erreichen will. Wie man die Badspannung aus den gegebenen Werten errechnet, ist im Teil I angegeben.

Hat man Gegenstände zu galvanisieren, welche infolge geringer spezifischer Leitfähigkeit des Materials an und für sich den Strom schlecht leiten oder, wie dies bei Ketten oder dünnen Drähten der Fall ist, einen größeren Leitungswiderstand besitzen, so muß man entsprechend höhere Badspannungen anwenden; dasselbe gilt für das Galvanisieren kleiner Massenartikel, die entweder in Körben oder in Trommeln bzw. Glockenapparaten galvanisiert werden.

b) Die Mittelleiterwirkung. Wie bereits erwähnt wurde, geht der elektrische Strom immer den Weg des kleinsten Widerstandes. Wenn in einer ausgebleiten Wanne mit großem Elektrodenabstand ein Werkstück tief bis in die Nähe des Wannenbodens im Bade hängt, so kann es vorkommen, daß der Weg von der Anode zur Bleiauskleidung und von dieser zur Ware einen geringeren Widerstand besitzt als der Weg durch das Bad. Der elektrische Strom wird den Weg des geringeren Widerstandes wählen und in der Nähe der Anoden Nickel auf der Bleiauskleidung abscheiden, während der Boden der Bleiauskleidung gegenüber der Ware als Anode arbeitet und dadurch allmählich zerfressen werden kann. Um diese Mittelleiterwirkung zu verhindern, werden Wannen aus elektrisch leitenden Werkstoffen vielfach innen mit Drahtglas oder Kunststoff ausgekleidet. Auch Heizschlangen können in vielen Fällen als Mittelleiter wirken; es muß deshalb ihre Isolierung gegen die Dampfzuleitung besonders sorgfältig durchgeführt werden.

4. Der Einfluß des Grundmetalls.

a) Die wahre Metalloberfläche und ihr Einfluß auf die Korrosionsfestigkeit. Wenn der Galvanotechniker einen Niederschlag von bestimmter Stärke zu haben wünscht,

so mißt er bekanntlich den zu galvanisierenden Teil aus, berechnet seine Oberfläche, stellt die Amperezahl passend ein und läßt den Strom eine vorher berechnete Anzahl von Minuten lang durch das Bad hindurchgehen.

Am praktischen Beispiel erläutert, wird er etwa wie folgt verfahren:

Angenommen es soll ein glattes Blech mit einem Nickelniederschlag von 0,025 mm Stärke versehen werden. In 1 Ah werden aus einem normalen Nickelbad theoretisch 1,095 g Nickel abgeschieden, was einer Schichtstärke von 0,0127 mm entspricht. Wenn das Bad eine Stromdichte von 1 A/dm² gestattet und mit einer Stromausbeute von 98–99% arbeitet, so muß das Blech bei 1 A/dm² rund 2 Stunden vernickelt werden, damit man die gewünschte Auflage erhält. Wenn man nun einem Praktiker versichert, daß die wahre Schichtstärke des erzeugten Niederschlages trotz richtiger Rechnung und vorschriftsmäßiger Arbeit weit geringer ist als 0,025 mm, so wird er zunächst unglaublich mit dem Kopf schütteln. Wie verhält es sich nun tatsächlich?

Es leuchtet ein, daß eine Auflage der genannten Stärke nur dann erreicht werden wird, wenn die zu galvanisierenden Flächen vollkommen glatt sind. Schon ganz geringfügige Rauigkeiten der Oberfläche würden die wahre Oberfläche erheblich vergrößern und damit die wahre Auflagestärke im gleichen Maße verringern. Es ist schon lange bekannt, daß die wahre Oberfläche eines sandstrahlmattierten Gegenstandes größer ist als die eines geschmirligten Gegenstandes und diese wieder größer als die Oberfläche eines polierten Teiles. Über die zahlenmäßigen Größenunterschiede jedoch haben bisher genauere Angaben gefehlt. In dieser Hinsicht ist für den Galvanotechniker die Arbeit von O. ERBACHER¹⁾ von großem Interesse.

Eine ausführliche Darstellung der in dieser Arbeit gegebenen Theorien würde hier zu weit führen. Was den galvanotechnischen Praktiker interessiert, ist lediglich das Endergebnis, welches kurz wie folgt zusammengefaßt werden kann:

Eine ideal glatte Oberfläche verhält sich zu einer polierten und einer geschmirligten Oberfläche wie 1:1,7:2,5. Aus diesen Zahlen ergibt sich folgendes:

1. Eine polierte Oberfläche ist durch ihre nur unter dem Mikroskop feststellbaren Unebenheiten tatsächlich immer noch um 70% größer als die ausgemessene geometrische Oberfläche.
2. Eine geschmirligte Oberfläche ist um 150% größer als die ausgemessene Oberfläche oder um etwa 47% größer als eine polierte Fläche.
3. Eine Metalloberfläche, die nur geschmirligt wurde, wird bei gleicher Stromdichte und gleicher Einhängszeit tatsächlich einen um 47% dünneren Niederschlag erhalten als die gleiche Fläche im polierten Zustand; hierdurch verringert sich naturgemäß auch der rost-schützende Wert dieses Niederschlages.

Hieraus folgt, daß es zur Erreichung einer bestimmten Niederschlagsstärke nicht genügt, die Oberfläche zu berechnen. Man muß auch nach dem Zustand der Oberfläche, d. h. nach der wahren Größe der Oberfläche fragen. Hieraus ergibt sich weiter die große Bedeutung der Vorbereitung des Materials, welche wohl schon oft betont worden ist, aber auch heute noch nicht genügend berücksichtigt wird.

Wenn poriges und einwandfreies Grundmaterial versuchsweise mit der gleichen Niederschlagsstärke von ca. 20 μ versehen wird, so zeigt die Korrosionsprobe, wie sehr der Schutzwert des Niederschlages von der Qualität des Grundmetalls abhängt.

b) Der Einfluß der Verformung des Grundmetalls. Durch Kaltverformung (Tiefziehen, Recken, Stanzen, Ziehen, Drücken, Pressen) erzeugte Werkstücke zeigen oft an Ecken und Kanten, also an den Stellen der größten Dehnung, mehr oder weniger rauhe Oberflächen, verursacht durch das Hervortreten der Korngrenzen.

¹⁾ Chemiker-Ztg. 62 (1938) S. 601/4.

Die Poren füllen sich beim Schleifen oder Polieren mit Fettresten, welche verhältnismäßig schwer zu entfernen sind; hierdurch können bei der Galvanisierung Schwierigkeiten auftreten. Über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit des Grundwerkstoffes auf den Korrosionsschutz von galvanischen Niederschlägen haben M. SCHLÖTTER und H. SCHMELLENMEIER¹⁾ Untersuchungen durchgeführt.

e) **Der Einfluß der chemischen Natur des Grundmetalls.** Edle Metalle erfordern beim Galvanisieren eine andere Behandlung als unedle Metalle; der Lösungsdruck der letzteren muß durch die Badspannung überkompensiert werden. Aus diesem Grunde wird man es vermeiden, Teile aus verschiedenartigem Grundmetall gleichzeitig in dasselbe Bad einzuhängen.

Im Einzelfall wird man sich stets überlegen müssen, ob es zweckmäßiger ist, den Niederschlag direkt oder über eine Zwischenschicht aufzubringen. Besonders wenn man elektronegative Metalle mit stark elektropositiven überzieht, wird man darauf achten müssen. Die unzureichende Haftfestigkeit erklärt sich durch die Bildung einer galvanischen Kette zwischen Grundmetall und Niederschlagsmetall, wenn Spuren von Feuchtigkeit anwesend sind. Dieser Fall tritt z. B. bei der direkten Versilberung von Eisen ein, welches unter dem Silberniederschlag sehr rasch rostet. In solchen Fällen hilft man sich durch eine Zwischenschicht, welche das Grundmetall schützt und gegen das Niederschlagsmetall nicht zu positiv ist. Eisen wird man vor dem Versilbern am besten zuerst vermessen oder verkupfern.

Grundsätzlich wird dieses Prinzip der edlen Zwischenschicht beim Verquicken angewendet. Im übrigen sei noch auf die Betrachtungen über das Festhaften der Niederschläge und über Legierungsbildung im theoretischen Teil verwiesen.

5. Fehler der Anfänger.

a) Die überwiegende Mehrzahl der Anfänger will es nicht glauben, daß die Reinigung der Teile vor dem Galvanisieren als Grundbedingung für gute Ergebnisse wirklich so wichtig ist. Man begnügt sich damit, die Gegenstände einigermaßen blank zu machen, etwas abzuwischen oder mit Kalkbrei, Petroleum, Benzin oder Spiritus flüchtig abzubürsten, und glaubt, damit eine gründliche Reinigung durchgeführt zu haben, die eine Galvanisierung ohne weiteres ermöglicht. Es sei daher ausdrücklich betont, daß die im Kapitel über „Reinigung der Metallteile vor dem Galvanisieren“ gegebenen Vorschriften ohne Schädigung des Endergebnisses nicht umgangen werden dürfen.

b) Aus Vorsicht pflegen Anfänger bei den ersten Versuchen nur einzelne kleine Gegenstände in das Bad zu hängen. Man will erst einen Versuch machen, um zu sehen, wie es geht. Derartige Erstlingsversuche werden meist mißlingen, indem die Galvanisierung selbst bei guter Vorentfettung mißfarbig, schwarz oder doch wenigstens dunkel, rau und pulvrig ausfällt, weil die Warenfläche zu klein und die Stromwirkung dementsprechend zu stark gewesen ist. Man wird in solchen Fällen an der im Bade hängenden Ware ein heftiges Emporperlen kleiner Gasbläschen wahrnehmen: das untrügliche Zeichen zu starker Stromwirkung. Um diese Erscheinung zu vermeiden und zusätzliche Warenfläche zu schaffen, empfiehlt es sich, Anoden auf die Warenstange zu hängen und Badspannung und Stromdichte mit Hilfe des Badstromreglers einzuregulieren.

c) Der Anfänger pflegt jeden Mißerfolg auf einen fehlerhaften Zustand des Bades zurückzuführen. Die Korrekturvorschriften für das Bad, die nur für ein schon längere Zeit in Gebrauch gewesenes Bad gelten, werden voreilig bei der neu angesetzten Lösung in Anwendung gebracht; man setzt Chemikalien zu, laboriert mit

¹⁾ Z. Metallkde. 30 (1938) S. 178/81.

dem Bade und verdirbt es dadurch. Bei richtig zusammengesetzten Bädern ist die Ursache des Mißerfolges niemals im Bade, sondern immer anderswo zu suchen, und zwar meist in ungenügender Dekapierung der Teile, in unrichtigen Stromverhältnissen oder in mangelhafter Stromzuleitung.

d) Sehr wichtig ist die Einstellung der vorgeschriebenen Arbeitstemperatur, insbesondere während der kalten Jahreszeit. Bäder mit zu niedriger Temperatur arbeiten schlecht oder versagen ganz. Im Winter hat der Galvaniseur oft mit Schwierigkeiten zu kämpfen, die er im Sommer gar nicht kennt. Ein galvanisches Bad soll mindestens eine Temperatur von 18–20° besitzen.

e) Anfänger übersehen häufig die Notwendigkeit der Reinhaltung von Stromzuleitungen und Kontakten, und doch ist gerade die Pflege der Kontakte von besonderer Wichtigkeit. Jeden Morgen vor Arbeitsbeginn müssen die Kontakte an den Bädern gereinigt werden; die Warenstangen sind abzuschmirlen, wobei man Papier darunter hält; die Verbindungsstellen an den Kontaktstellen sind blank zu machen und die Einhängestreifen der Anoden sind mit einer Rundfeile oder Schmirgelleinen zu reinigen. Schlammbedeckte Anoden sind insbesondere bei cyanidischen Bädern am Vorabend mit langstieligen Borsten- oder Metallbürsten im Bad, ohne herauszunehmen, abzubürsten. Nickelanoden werden am besten außerhalb des Bades gekratzt.

f) Häufig sind die Stromzuleitungen zu den Anoden und Waren unzureichend, weil sie zu dünn sind. Es empfiehlt sich nicht, Anoden mit Drähten einzuhängen; man verwendet hierzu angenietete Streifen aus dem gleichen Metall, damit der Strom unbehindert durchfließen kann. Selbst alte Praktiker machen oft den Fehler, daß sie die Ware mit zu dünnen Drähten einhängen und dadurch unnötigerweise einen Spannungsabfall in den Zuführungsdrähten bewirken. Bei kleinen Teilen werden diese Mängel weniger in Erscheinung treten als bei großflächigen Gegenständen.

g) Viele Anfänger sind der Ansicht, daß man eine rauhe, rohe Metallfläche durch Galvanisierung glätten oder gar glänzen könne, wie dies z. B. durch zweckmäßiges Auftragen eines Lacküberzuges möglich ist. Dem gegenüber ist zu betonen, daß der elektrolytische Metallniederschlag dem zu galvanisierenden Gegenstand seinen Oberflächencharakter beläßt. Wird z. B. roher, poröser Eisenguß vernickelt, so wird dieser nachher wie roher, poröser Nickelguß aussehen; wurde der Guß vorher abgefeilt, so werden die Feilstriche auch nach dem Vernickeln sichtbar bleiben. Wenn also ein glattes Aussehen gewünscht wird, so muß die Metalloberfläche in entsprechender Weise vorbereitet werden. Näheres hierüber ist in den betreffenden Kapiteln angegeben.

V. Die Anoden in galvanischen Bädern.

1. Allgemeines.

Die Anoden haben in galvanischen Bädern eine doppelte Aufgabe:

- a) Sie wirken als Stromzuführer und als elektrischer Gegenpol (Pluspol) der zu galvanisierenden Warenteile.
- b) Sie ergänzen den durch die Abscheidung an der Ware verminderten Metallgehalt des Elektrolyten, wenigstens im Falle löslicher Anoden. Lösliche Anoden bestehen deshalb immer aus jenem Metall, welches an der Ware zur Abscheidung gelangt.

Von der Qualität, Größe und Form des Anodenmaterials hängt es ab, ob die beiden Aufgaben befriedigend gelöst werden.

2. Die Wahl des Anodenmaterials.

Von besonderer Wichtigkeit ist ein möglichst hoher Reinheitsgrad des verwendeten Anodenmetalls, weil selbst geringfügige Verunreinigungen die Arbeitsweise des verwendeten Bades empfindlich stören bzw. zur Mitabscheidung gelangen können.

Die Anwendung der richtigen Stromdichte ist bei den Anoden fast ebenso wichtig wie bei der Ware. Insbesondere wird eine zu hohe anodische Stromdichte die Ausbildung passivierender Schichten auf der Anodenoberfläche begünstigen. Je härter das Anodenmetall ist, um so schwerer geht es in Lösung und um so kleiner muß auch die Anoden-Stromdichte gewählt werden. Bei festgelegter Amperezahl jedoch kann man die Anodenstromdichte nur durch Vergrößerung der Anodenoberfläche verringern.

Um eine gleichmäßige Stromlinienverteilung auf den Waren zu erhalten, wählt man die Oberfläche der Anoden gewöhnlich etwa ebenso groß wie die zu galvanisierende Warenfläche. Bei diesem Verhältnis lösen sich fast alle Anoden normal, selbst bei höheren Stromdichten, welche man erst bei höherer Temperatur und entsprechender Badbewegung anwenden kann; Wärme und Badbewegung gestatten auch die Anwendung hoher anodischer Stromdichten. Wenn also die Kathode eine Stromdichte-Erhöhung zuläßt, so wird sich auch die Anode nicht ungünstig verhalten.

Anders liegt die Sache bei Massengalvanisierapparaten, wo man meist eine großflächige Beschickung mit Strom versorgen muß, so daß man aus räumlichen Gründen mit der Dimensionierung der Anoden nicht Schritt halten kann. Deshalb müssen für Massengalvanisierapparate Bäder verwendet werden, die das Anodenmaterial leicht zu lösen vermögen, andernfalls würde an den Anoden Polarisation und Erhöhung der Spannung¹⁾ eintreten, was gleichbedeutend ist mit einer Verringerung der Stromstärke und letzten Endes mit einer Verarmung des Bades an Metallsalz.

Von den meisten galvanisch verwendeten Metallen gibt es Gußanoden und Walzanoden; die Frage, welche Anodenart die bessere ist, läßt sich nicht allgemein beantworten. Für einzelne Bäder werden Gußanoden, für andere wieder Walzanoden zweckmäßiger sein. Gußanoden sind weicher und löslicher, haben aber den Nachteil, rascher zu zerbröckeln und zu zerfallen, wodurch mehr Anodenschlamm anfällt. Walzanoden bilden weniger Anodenschlamm, sind aber auch schwerer löslich. In Bädern mit gutem anodischen Lösungsvermögen wird man sich stets mit Vorteil gewalzter Anoden bedienen. In richtig zusammengesetzten cyanidischen Bädern ist die Gefahr des Zerbröckelns von Gußanoden geringer als in sauren Bädern.

Besteht die Anode aus einer Legierung, wie z. B. bei Messing, Tombak, Bronze usw., so müssen die Anionen des Bades die voneinander verschiedenen Metalle gleichzeitig und in dem Maße zu lösen vermögen, wie sich die Legierung an der Ware abscheidet. Enthalten Anoden, z. B. Nickelanoden, andere leicht lösliche Metalle wie Eisen, so wird das Bad an Nickel nach und nach verarmen müssen, weil ein Teil des Stromes zum Lösen des zweiten Metalls verwendet wird, welches sich nicht im gleichen Maße an der Kathode abscheidet. Da einem Bad in diesem Fall mehr Nickel entzogen wird als anodisch in Lösung geht, muß man solchen Bädern häufiger, als es sonst nötig wäre, Nickelsalz zusetzen.

Von großem Einfluß auf die Löslichkeit einer Anode ist ihr mikrokristallines Gefüge. Ausführliche Angaben hierüber bringt der Abschnitt über Nickelanoden.

¹⁾ G. B. HOGABOOM: Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 428/9.

Feinkörnige Anoden sind im allgemeinen löslicher als grobkörnige, doch wird die anodische Korrosion mehr noch durch folgende Faktoren beeinflusst:

- a) Zusammensetzung des Bades,
- b) Temperatur des Bades,
- c) anodische Stromdichte,
- d) Lage der Anoden.

Kupfer-, Nickel-, Zinn- und Zinkanoden sollen höchstens 10 mm stark sein. Silberanoden wählt man bis zu 2 mm, höchstens 5 mm stark und Goldanoden höchstens 0,5–1 mm stark.

Wenn man Metallanoden auf ihre Eignung für galvanische Zwecke prüfen will, so wird man sie zweckmäßigerweise auf folgende Eigenschaften untersuchen:

1. Löslichkeit bei 0,5–1–2–4–8 A/dm².
2. Spannung unter vergleichbaren Verhältnissen.
3. Spezifisches Gewicht.
4. Gefügesteifigkeit: während des Arbeitens ist die Anode oft zu kratzen.
5. Chemische Verunreinigungen.
6. Gleichmäßigkeit der Auflösung durch mikroskopische Aufnahmen feststellen.

3. Unlösliche Anoden.

Unlösliche Anoden werden hauptsächlich in den folgenden Bädern verwendet: Häufig bei der Vergoldung, selten bei der Versilberung, dagegen ausschließlich für Arsen- und Antimonniederschläge, ferner für Schwarznickelbäder und elektrolitische Entfettungsbäder. In sauren Bädern wird bei der Verwendung unlöslicher Anoden freie Säure gebildet, während in alkalischen Bädern oft schwerlösliche Salze an der Anode entstehen, die allerdings mit Hilfe geeigneter Zusatzmittel wieder in Lösung gebracht werden können.

Stets wird bei Verwendung unlöslicher Anoden dem Bade das Metall laufend entzogen; um eine Konstanz des Metallgehaltes zu gewährleisten, müssen deshalb laufend Metallsalze zugesetzt werden, wie dies z. B. beim Vergolden oder Verchromen der Fall ist. Für schwefelsaure Bäder und für Chrombäder werden als unlösliche Anoden vorwiegend Hartbleianoden verwendet. Für Chrombadanoden aus Hartblei empfiehlt das DRP. 466 279¹⁾ kleine Zusätze von Silber, wodurch die Beständigkeit des Anodenmaterials verbessert werden soll.

Auch Graphit und amorphe Kohle kommen als Material für unlösliche Anoden häufig zur Anwendung. Der Unterschied in der Angreifbarkeit von Anoden aus amorpher Kohle und aus Graphit (Acheson-Graphit) ist folgender:

Elektrolyt	Temperatur °C	Zur Oxydation der Anode werden von der Stromarbeit verbraucht	
		bei Graphit- Elektroden %	bei Elektroden aus amorpher Kohle %
2 n NaOH	20	2	50–78
20% NaCl-Lösung ohne Dia- phragma	60	7,4	12–41
20% H ₂ SO ₄	18	94–96	85–97

¹⁾ v. 5. 5. 1927; U. C. TAINTON.

Magnetitanoden sind in Chrombädern nur wenig löslich; nach Versuchen im Laboratorium der Langbein-Pfanhauser Werke lösen sich nur ca. 5 mg/Ah dieses Materials. Allerdings ist die Bildung von Chromchromat bei der Verwendung dieses Anodenmaterials stärker und die Badspannung liegt um ca. 1,6 V höher.

In alkalischen Bädern, insbesondere in Gold- und Silberbädern werden an Stelle unlöslicher Platinanoden heute vielfach sog. Platinersatzanoden aus rostfreiem Stahl verwendet¹⁾. Nickelanoden sind in chemisch reiner Natriumhydroxyd- oder Kaliumhydroxydlösung völlig unlöslich; in allen technischen Alkalihydroxydlösungen jedoch, die immer Chloride in geringen Mengen enthalten, ist Nickel anodisch etwas löslich.

Eine besondere Art von Nickelsparanoden aus Aluminium- oder Magnesiumlegierungen beschreibt das DRP. 638551²⁾. Diese Anodenart hat aber den Nachteil, das Bad mit Aluminium zu verunreinigen.

4. Das Einhängen der Anoden.

Die Anoden werden so angeordnet, daß die Teile, welche galvanisiert werden sollen, auf allen Seiten möglichst gleichmäßig von den Stromlinien getroffen werden, wodurch ein gleichmäßiger Niederschlag erhalten wird. Leider hängt man die Anoden

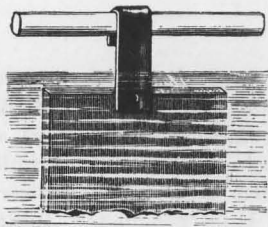


Abb. 197.

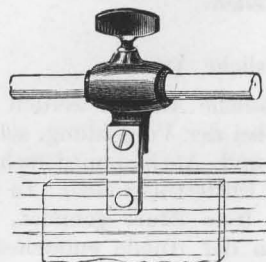


Abb. 198.

in der Praxis immer noch häufig an Drähten ein, was sehr unzweckmäßig ist, weil die kleine Berührungsfläche zwischen Draht und Anodenstange den Übergangswiderstand unnötigerweise vergrößert. Es kann auch sehr leicht eine Unterbrechung des Stromes entstehen, wenn die Anodenstangen mit Bad bespritzt werden, wodurch die Salze zwischen Stange und Anodenaufhängedraht auskristallisieren und eine Trennschicht bilden.

Zum Einhängen der Anoden empfiehlt es sich, breite Streifen aus dem Anodenmetall zu verwenden, welche zum Aufhängen auf die Anodenstangen oben umgebogen werden, wie Abb. 197 zeigt. Diese Streifen werden mit Nieten aus dem Anodenmetall befestigt und sichern einen viel besseren Kontakt als einfacher Draht; man muß nur darauf achten, daß die Innenfläche des Streifens, die auf der Anodenstange liegt, stets blank ist. Ebenso soll die Anodenstange selbst an den Berührungstellen immer sauber sein, damit der Strom ungehindert übergehen kann.

Anodenklemmen aus Messing (Abb. 198), welche an die Anoden angeschraubt, auf die Leitungsstangen gesteckt und dann darauf festgeschraubt werden, gewährleisten einen sehr guten Kontakt, haben aber den Nachteil, daß man die Anoden nur in umständlicher Weise aus dem Bade nehmen kann. Solche Klemmen werden daher nur für Dauerelektrolyse verwendet. Weitere zweckmäßige Aufhänger für Anoden zeigen die Abb. 199 und 200.

¹⁾ E. NEWBERRY: Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 53/9.

²⁾ v. 5. 6. 1935; G. REUTER, Markranstädt.

Bei Verwendung von Anodenklemmen achte man darauf, daß diese nicht mit dem unteren Teil, wo die Anoden angeschraubt sind, in das Bad eintauchen, was namentlich dann leicht geschehen kann, wenn voluminöse Körper in das Bad eingehängt werden und der Badspiegel dadurch ansteigt. Bei einem solchen Eintauchen würden Messingklemmen vom Bade anodisch gelöst, was bei Nickelbädern z. B. gleichbedeutend wäre mit einem Verderben des Bades.

Es ist zweckmäßig, Anoden nicht vollständig in das Bad untertauchen zu lassen, sondern sie so einzuhängen, daß der obere Teil derselben immer einige Zentimeter außerhalb des Bades bleibt. Andernfalls kann es beim Einhängen der Anoden an Metallstreifen vorkommen, daß diese Streifen durch die Stromwirkung zerfressen werden und die Anoden in die Bäder fallen. Einhängestreifen, die durch den Auflösungs Vorgang weich und mürbe geworden sind, werden unbrauchbar. Läßt man

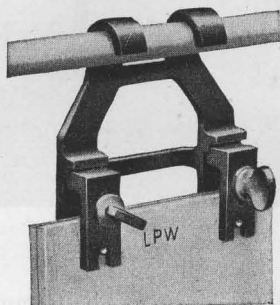


Abb. 199.

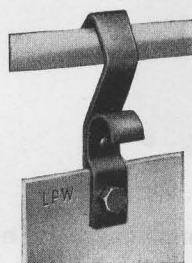


Abb. 200.

dagegen den oberen Teil der Anoden über den Flüssigkeitsspiegel herausragen, so können die Anoden ruhig hängen bleiben, bis sie abgenutzt sind. Der übrigbleibende Rest wird dann in Anodenkästen aufgebraucht. Um Aufhängestreifen vor einem Anodenangriff zu schützen, kann man einen Überzug aus Guttapercha oder Lack auftragen. Leider haben solche Überzüge den Nachteil, in galvanischen Bädern nur beschränkte Zeit undurchlässig zu sein.

Zur möglichst vollständigen Aufarbeitung von Anodenabfällen dienen Anodenkästen mit perforierten Wänden aus Hartgummi, Celluloid, Holz oder irgend einem anderen nicht leitenden Material, welches sich gegen galvanische Bäder indifferent verhält. Der Boden dieser Kästen darf nicht perforiert sein, weil andernfalls kleine Anodenteilchen oder Schlamm herausfallen würden. Die leitende Verbindung zwischen den in die Kästen einzufüllenden Anodenabfällen und der Anodenstange wird durch eine besonders in den Kasten gehängte Anode oder durch im Innern des Kastens verlegte Stromleitungsschienen bewirkt. Die mit Abfällen beschickten Kästen werden an die Anodenstange gehängt und arbeiten dort als Anode (Abb. 201).

In schwefelsauren Bädern kann man auch Anodenkästen aus Hartblei verwenden. Kästen aus Holz sind vor dem Gebrauch gründlich in verdünnter Schwefelsäure auszukochen.

Da es beim Herausnehmen galvanisierter Teile aus dem Bade unvermeidlich ist, daß die Leitungsstangen mit Bad bespritzt werden, so ist es recht zweckmäßig, sie mit Holz oder einem anderen geeigneten Material zu überdachen, um den Anoden den erforderlichen guten Leitungskontakt mit den Kupferstangen zu sichern.

Mit Hilfe der sehr vorteilhaften Sparanodenhalter (Abb. 202) kann man Anoden fast bis auf den letzten Rest aufbrauchen. Die Halter ermöglichen im Gegensatz zu Einhängestreifen oder Haken, die Anoden ganz eintauchen zu lassen, wie Abb. 203

zeigt. Die Sparanodenhalter werden für schwachsaure und schwachalkalische Bäder mit Bakelit umpreßt geliefert, für stark alkalische Bäder jedoch mit Hartgummiumpressung. Der innere Metallteil des Halters ist flüssigkeitsdicht abgeschlossen, so daß ein Inlösengehen nicht eintreten kann. Lediglich die Anodenauflegestellen sind metallisch, aber durch zwei Weichgummischeiben gegen Stromwirkung geschützt.

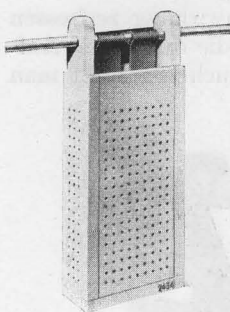


Abb. 201.

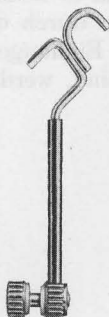


Abb. 202.

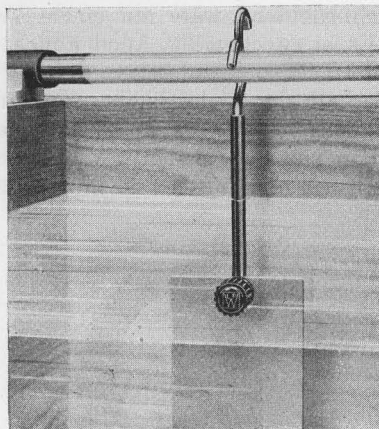


Abb. 203.

5. Die Umhüllung der Anoden.

Die Tatsache, daß alle Anoden unter mehr oder minder großer Schlamm- und Elektrolytbildung in Lösung gehen, hat die Praxis vielfach veranlaßt, die Anoden in Säcke einzunähen und eine Verunreinigung des Bades auf diese Weise zu verhindern. Allerdings muß für genügende Festigkeit dieser Umhüllungen gesorgt werden. Die Umhüllung soll nur so dicht sein, daß sie eben noch den Schlamm zurückhält und die sich bildende konzentrierte Salzlösung hindurchdiffundieren läßt. Andernfalls würde bald ein Auskristallisieren der übersättigten Salzlösung innerhalb der Umhüllung stattfinden; Salzkristalle würden sich an den Anoden ansetzen und den ungehinderten Stromdurchgang beeinflussen, bis schließlich jeglicher Stromdurchgang aufhören würde.

Als Material für Umhüllungen kann man ausgewaschene Rohseide oder gut ausgekochten, von Appretur befreiten Nessel oder Körper oder Asbestgewebe verwenden. Die Appretur nicht ausgekochter Gewebe kann die Arbeitsweise galvanischer Bäder stark beeinträchtigen. Je höher die Stromdichte an den Anoden gewählt wird, desto durchlässiger muß die Umhüllung sein; je heißer das Bad, desto weniger wird eine Umhüllung stören, da die Diffusionsgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung ebenfalls erhöht wird. So kann man z. B. in heißen Nickelbädern sogar Umhüllungen aus Pergament verwenden, weil das anodisch gebildete Nickelsulfat in heißen Lösungen sehr leicht löslich ist. In sauren Kupferbädern sind solche Umhüllungen nur beschränkt verwendbar, weil die Kupferanoden auch in erwärmten Bädern polarisieren.

Andererseits darf aber das Gewebe auch nicht zu durchlässig sein, weil sonst der freiwerdende Anodenschlamm weitgehend in das Bad gelangt und den Elektrolyten trotz der Umhüllung verunreinigt. Am besten hat sich bisher für warme Schnellnickelbäder dichter Körper bewährt.

Die Schaffung eines billigen und ausreichend durchlässigen Anodensackes war für heiße saure Bäder und alkalische Elektrolyte bis vor kurzer Zeit ein ungelöstes Problem, wenn man von Beuteln aus Asbestgewebe absieht. Das Suchen

der deutschen Wirtschaft nach neuen Textilrohstoffen hat auch auf diesem Gebiet etwas geschaffen, was besser ist als das bisher Verwendete, nämlich: die Anoden-Beutel aus Glaswolle. Diese Beutel eignen sich nicht nur für saure Kupferbäder und alkalische Elektrolyte, sondern sind auch für Eisenplastikbäder brauchbar, die eine Arbeitstemperatur von 95° besitzen; von Nachteil ist allerdings ihre geringe mechanische Festigkeit.

In diesem Zusammenhang muß noch festgestellt werden, daß jede Umhüllung der Anoden den Widerstand des Bades mehr oder weniger erhöht.

6. Die Behandlung der Anoden.

Die richtige Behandlung der Anoden zu Beginn und während ihrer Verwendungszeit überhaupt ist eine unerläßliche Voraussetzung für gleichmäßigen Verbrauch und wirtschaftliche Ausnutzung des Anodenmaterials.

Gußanoden besitzen eine harte Gußhaut, die je nach Art des Gießprozesses mit Sand oder anderen Imprägnierungen versetzt ist. Gewalzte Anoden weisen auf ihrer Oberfläche eine harte Walzhaut auf, die sich schwerer löst als das darunterliegende Metall. Die Guß- bzw. Walzhaut kann man von den Anoden durch Sandstrahlen oder durch anodisches Anarbeiten entfernen. Werden neue, noch nicht mit Sandstrahl behandelte Anoden in galvanische Bäder gebracht, so ist die harte Haut nach einigen Tagen Betriebsdauer durch intensives Kratzen mit Stahldrahtbürsten unter Mitbenutzung von Sand oder Bimsmehl zu entfernen, damit das leichter lösliche Metall zum Vorschein kommt. Nach mehrtägiger Verwendung neuer Anoden kann man diese harte Haut bereits sehen; manchmal löst sie sich ganz leicht vom Grund, so daß man sie mit der Hand wegheben kann. Gewichtsmäßig stellt sie nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtgewichtes dar. Nach Entfernung dieser Haut spült man die Anoden ab und hängt sie in das Bad zurück; eine weitere Bearbeitung der Oberfläche ist dann mit Ausnahme der wöchentlichen Säuberung nicht mehr erforderlich.

Anoden von cyanidischen Bädern, insbesondere solche von Kupfer- und Messingbädern, belegen sich bei Cyanidmangel im Bade oder bei Anwendung zu hoher Stromdichten mit einem weißen oder grünlichweißen Schlamm von Metallecyaniden. Diesen Schlamm kann man mit einer weichen Abkalkbürste direkt in das Bad bürsten, wo er auf den Boden der Wanne sinken und bei Vorhandensein von genügend freiem Cyankalium bzw. Cyannatrium sich allmählich wieder auflösen wird; zweckmäßig ist es, den Schlamm von den Anoden außerhalb des Bades zu entfernen, in einem kleinen Behälter zu sammeln und mit warmer Cyanidlösung unter Umrühren aufzulösen. Die so gewonnene klare Lösung kann man zur Verstärkung der Bäder wieder verwenden.

Kohleanoden für Schwarznickelbäder oder Arsenbäder werden vor ihrer Verwendung mit Wasser gewaschen oder mit feinen Stahldrahtbürsten gekratzt, um alles lose sitzende Material zu entfernen. Werden Bäder mit Kohleanoden längere Zeit nicht benutzt, so empfiehlt es sich, die Anoden aus den Bädern herauszuheben, mit reinem Wasser zu spülen und zu trocknen, da Kohleanoden im Laufe der Zeit bei stromlosem Hängen im Bade zermürben.

Zinkanoden gehen in alkalischen und sauren Bädern bereits ohne Strom, allein durch die chemische Einwirkung des Elektrolyten, langsam in Lösung. Es empfiehlt sich deshalb, Zinkanoden während der Arbeitspausen aus den Bädern zu entfernen und in reines Wasser zu stellen. Durch stromloses Hängen der Zinkanoden in sauren Zinkbädern verbraucht sich der Überschuß an freier Säure allmählich, was die gute Arbeitsweise des Bades beeinträchtigt; insbesondere bilden sich hierbei gallertartige basische Salze von Aluminiumsulfat.

7. Wanderanoden (Handanoden).

Unter dieser Bezeichnung versteht man in der Galvanotechnik Anoden, welche von Hand auf dem zu galvanisierenden Gegenstand hin und her geführt werden. Man kann auf solche Weise sogar ganz große Gegenstände mit verhältnismäßig einfachen Mitteln galvanisieren, da man den Niederschlag mit Hilfe dieser Anoden gleichsam auf die Gegenstände aufpinselt. Hierzu bedient man sich pinsel- oder bürstenartiger Träger für das Bad, in deren Innerem man eine stiftförmige Anode einbettet, während als Badbehälter das Pinsel- oder Bürstenmaterial dient, das mit dem verwendeten Elektrolyten getränkt, ein Kleinstbad darstellt. Die im Innern des Pinsels befindliche Anode kann aus dem Metall bestehen, das man abzuscheiden wünscht, oder aus unlöslichem Material wie Platin oder Kohle. Die Anode ist mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden, während der zu galvanisierende Gegenstand an einer geeigneten Stelle den Anschluß an den negativen Pol erhält. Berührt man nun mit dem mit Bad getränkten Pinsel die zu galvanisierende Fläche bei gleichzeitigem Stromschluß, so scheidet sich dort, wo der Pinsel auf dem Gegenstand aufliegt, Metall ab. Man streicht dann mit dieser Wanderanode auf dem Gegenstand solange hin und her, bis sich die gewünschte Menge Metall abgeschieden hat.

Für Ziervergoldung oder Versilberung wird diese Apparatur zuweilen in Form eines Röhrchens ausgeführt, dessen Inneres mit Bad gefüllt wird, während die Unterseite durch einen Filzpfropfen gegen das Auslaufen der Badlösung geschützt ist. Durch den Druck der im Innern des Röhrchens befindlichen Flüssigkeit sickert stets genügend Bad auf die Abschlußmasse. Die Anode befindet sich ebenfalls im Innern des Röhrchens. Solche Wanderanoden eignen sich gut für Kunstgegenstände, welche man nur teilweise vergolden will und bei denen man ein Abdecken mit Decklack nicht in Anwendung zu bringen wünscht.

Mit Hilfe entsprechend großer Wanderanoden sollen sogar Schiffsrümpfe außen verzinkt und verbleit worden sein. Im allgemeinen wird man sich dieser Anoden nur dann bedienen, wenn die Arbeit auf andere Weise nicht ausgeführt werden kann.

In erster Linie wird sich dieses Verfahren auf Reparaturarbeiten beschränken, da es unmöglich ist, größere Flächen mit einem überall gleichmäßigen Metallüberzug zu versehen. Man könnte sich wohl eine Vorrichtung ausdenken, welche derartige Wanderanoden in gleichmäßigem Tempo über die zu galvanisierenden Gegenstände führt, und die Anoden so ausgestalten, daß stets die gleiche Stromdichte vorhanden ist, indem man für gleichmäßigen Auflagedruck und dauernde Elektrolyterneuerung sorgt. In der Praxis dürfte sich allerdings eine einwandfreie Konstruktion dieser Art schwerlich verwirklichen lassen.

Einen Vorteil haben Wanderanoden dennoch: die Schnelligkeit der Niederschlagsbildung. Man kann bei genügendem Tempo, mit dem man die Anode über den Gegenstand führt, bedeutende Stromdichten anwenden. Bei entsprechender Wahl des Umhüllungsmaterials für die Anode kann man sogar gleichzeitig eine gewisse Scheuerwirkung erreichen und dadurch Glanz erzielen.

Nach dem DRP. 632527 SCHLÖTTERS vom 14. 4. 1934 sind Handanoden, welche aus mikroporösem Gummi mit glatter Oberfläche bestehen, zweckmäßig.

Das DRP. 673190 vom 6. 3. 1937 (H. FRITZEL) beschreibt eine Vorrichtung, die einen zweckmäßigen Mindestabstand zwischen Anode und Werkstück gewährleistet, so daß Kurzschlüsse nicht möglich sind. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß das mit Bad getränkte Kissen in eine einseitig geschlossene Kapsel gesteckt wird, an deren Boden die Anodenplatte parallel zur Kapselöffnung angeordnet ist.

Eine zweite Art von Wanderanoden, welche besonders in den letzten Jahren verwendet wurde, dient zur Galvanisierung großer Gegenstände in galvanischen Bädern. Es handelt sich hier um Teilanoden, welche im Verhältnis zur Gesamtoberfläche des zu galvanisierenden Gegenstandes klein sind und während der Dauer der Galvanisierung an diesem langsam vorbei- bzw. hin- und hergeführt werden. Damit wird erreicht, daß man auch bei der Galvanisierung sehr großer Gegenstände mit verhältnismäßig kleinen Stromquellen auskommt.

Nach einem ähnlichen Prinzip wie die Wanderanode arbeitet die Strahlgalvanisierung¹⁾. Hiernach läßt man aus einer Düse, die aus dem niederzuschlagenden Metall besteht, das Bad auf die zu galvanisierende Stelle des Werkstückes strahlen.

Die Bürsten-Galvanisierung wurde von der Portable Plating Aequiment Co. in Chicago²⁾ entwickelt. Die Galvanisierbürste ist im Prinzip auch eine Wanderanode mit dem Unterschied, daß das in plastischer Form hergestellte Bad mit einer besonderen Bürstenanode aufgetragen wird. Das Metall gelangt nur an jenen Stellen zur Abscheidung, die von der Bürste bestrichen werden. Je länger man bürstet, um so dicker wird auch die Metallschicht. Der Wirkungsgrad des Verfahrens soll infolge des kleinen Anoden-Waren-Abstandes und infolge der fortwährenden Bewegung der Badlösung beim Bürsten hoch sein. Es wird ein dichter und gleichmäßiger Niederschlag erzielt. Die Veröffentlichung bringt auch Diagramme, welche die Zeit angeben, die für das Überziehen bestimmter Flächen mit bestimmten Schichtstärken der verschiedenen Metalle erforderlich ist.

8. Innenanoden und Hilfsanoden.

Auch das Bad mit der allerbesten galvanischen Tiefenstreuung vermag nicht zu bewirken, daß sich in den Vertiefungen profilierter Teile oder im Innern von Hohlkörpern genau so viel Metall abscheidet, wie auf den Außenflächen.

Innen- und Hilfsanoden haben den Zweck, auch bei Hohlkörpern und profilierten Teilen eine möglichst gleichmäßige Metallabscheidung zu ermöglichen. Diese Anodenarten müssen sich deshalb der Form des zu galvanisierenden Gegenstandes jeweils möglichst genau anpassen, weshalb ihre Zahl sehr groß ist. Besonders bei Chrombädern, welche eine schlechte Streufähigkeit besitzen, spielen Innenanoden eine große Rolle.

Bei der Galvanisierung von Hohlkörpern wird man für die Innenanode zweckmäßigerweise einen zweiten Stromkreis vorsehen, weil die Badwiderstände außen und innen stark verschieden sind und dementsprechend auch die sich bei gleicher Spannung einstellende Stromdichte. Innenanoden können auch hohl ausgebildet werden, so daß man die Möglichkeit hat, ständig neues Bad in das Innere des zu galvanisierenden Gegenstandes zu pumpen. Innenanoden für Hohlgefäße mit langem Hals können schirmartig aufklappbar konstruiert werden.

Innenanoden in Form raumverdrängender Hohlkörper bezwecken Badersparnis; ihre Verwendung beschreibt FR. E. KRAUSS, Schwarzenberg, im DRP. 536013 vom 19. 4. 1931.

¹⁾ FR. EICHLEITER, Wien: Ö. P. 107845 v. 15. 6. 1927.

²⁾ U: Iron Age 143 (1939) S. 39.

B. Vor- und Nachbehandlung der Ware.

1. Beizen und Brennen.

Wenn Metalle mit einem anderen Metall überzogen werden sollen, wie es in der Galvanotechnik der Fall ist, oder zum Zweck der spanlosen Verformung, wie sie in der Metallindustrie sehr häufig vorkommt, sowie auch für dekorative und Prüfungszwecke, wendet man zur Erzielung einer metallreinen bzw. metallblanken Oberfläche neben der mechanischen Reinigung (Sandstrahlen, Scheuern, Schleifen) die chemische Reinigung, das Beizen und Brennen, an. Gleichgültig, zu welchem Zweck das Beizen oder Gelb- bzw. Blankbrennen angewendet wird, ist für den befriedigenden Ausfall der Beizarbeit eine fettfreie Oberfläche Voraussetzung. Die für das Entfetten zur Verfügung stehenden Möglichkeiten werden später ausführlich geschildert.

Von den Beizen werden zunächst nur die rein chemisch wirkenden besprochen, während das elektrolytische Beizen in einem besonderen Abschnitt behandelt wird.

I. Beizen von Eisen und Stahl.

1. Salzsäure- und Schwefelsäurebeizen.

Zum Beizen von Eisen und Stahl zwecks Erzielung einer metallreinen Oberfläche wird im allgemeinen verdünnte Schwefel- oder Salzsäure angewendet, vereinzelt auch Salpeter- oder Flußsäure. In galvanischen Werkstätten wird meistens verdünnte Schwefelsäure benutzt, während man in Verzinnereien und Verzinkereien, die schmelzflüssige Bäder verwenden, sowie in Drahtziehereien und Emaillierwerken Salzsäure bevorzugt. Welche Säurearten im Einzelfall verwendet werden, ist vielfach von dem Weiterverarbeitungszweck, dem Aufbau der Zunderschicht und dem Kohlenstoffgehalt des Beizgutes abhängig. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Eisens steigt auch der Angriff von Schwefel- und Salzsäure. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß die Schwefelsäurebeize neben dem chemischen Angriff vornehmlich das Grundmetall unter der Oxydschicht angreift und durch Wasserstoffentwicklung eine mechanische Absprengung des Zunders bewirkt, während in der Salzsäurebeize vor allem die Oxydschicht rein chemisch aufgelöst wird. Die Beizrückstände (unlösliche Verbindungen) bei dem Arbeiten mit Schwefelsäure sind daher etwa doppelt so groß als bei der Verwendung von Salzsäure.

Die Beizwirkung der verdünnten Salz- und Schwefelsäure steigt mit der Konzentration und Temperatur. Bei Verwendung von Salzsäure wird die Beizwirkung mit steigender Temperatur in einem größeren Maße als bei Schwefelsäure beschleunigt. Desgleichen findet bei Salzsäurebädern durch die entstehenden Eisen-(2)-verbindungen eine Beschleunigung der Beizgeschwindigkeit statt, während die gleichen Verbindungen die Beizgeschwindigkeit der Schwefelsäure herabsetzen. Im allgemeinen wird mit Salzsäure bei niedriger Temperatur (Raumtemperatur), höchstens 30–40°, und einem Mischungsverhältnis 1 : 1 (1 Volumenteil Säure + 1 Volu-

menteil Wasser) gearbeitet. Der Grund liegt darin, daß Salzsäure bei Erwärmung schädliche Dämpfe entwickelt. Besonders bei höherer Konzentration entweicht Chlorwasserstoff, womit eine Herabminderung der Konzentration verbunden ist. Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn ein Durchblasen von Luft zur Badbewegung angewendet wird. Das Schwefelsäure-Beizbad, im Verhältnis 1 : 10 angesetzt und kalt angewendet, besitzt den Vorzug, die Oxydschicht gleichmäßiger anzugreifen, wobei ein Überbeizen nicht so leicht wie bei Salzsäure eintritt. Bei stark verzundertem Material ergeben sich Beizzeiten bis zu 24 Stunden. Durch starke Inanspruchnahme des Beizbades tritt eine Temperaturerhöhung ein, ebenso auch beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser. Es ist daher darauf zu achten,

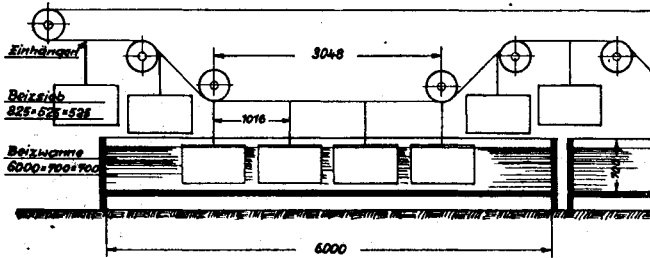


Abb. 204.

daß die Schwefelsäure in dünnem Strahl langsam unter Umrühren in das Wasser gegossen wird, nicht umgekehrt, weil sonst ein Umherschleudern von Säure infolge lokaler Überhitzung eintritt.

Zur Verkürzung der Beizzeit verwendet man erwärmte Schwefelsäurebeizbäder. Man kann z. B. eine schnelle Beizung in Schwefelsäure in einer Konzentration von 25 g/l in etwa 10 Minuten bei einer Temperatur von etwa 65° durchführen. Gut angreifend ist auch eine 20proz. Beize, die aus 87,5 l Wasser und 12,5 l Schwefelsäure von 66° Bé besteht, und die sich auf etwa 40° selbst erwärmt. Für das Beizen von Draht wird vielfach 20proz. Schwefelsäure bei einem Zusatz von etwa 0,1–0,2% Salzsäure und einer Temperatur von 50–80° (durchschnittlich 60°) angewendet.

Durch das Beizen wird die Säure mit der Zeit verbraucht. Gleichzeitig reichert sich das Beizbad mit Eisensalzen an, so daß ein Nachschärfen erfolgen muß. Durch die zunehmende Ausscheidung von Eisenverbindungen ist jedoch dem Nachschärfen mit Säure eine Grenze gesetzt. Die Wirtschaftlichkeit hört auf, wenn etwa 10 g oder weniger Schwefelsäure auf 1 l Flüssigkeit entfallen, oder wenn 80 g Eisen in 1 l Flüssigkeit enthalten sind (spez. Gewicht 1,2). Bei dem Salzsäure-Beizbad trifft das gleiche zu, nur kann hier der Eisengehalt 120 g/l betragen (spez. Gewicht 1,24).

Vielfach werden die Beizbäder, wenn die Wirkung nachläßt, nicht nachgeschärft, sondern sie finden als Vorbeize Verwendung bei gleichzeitiger Erhöhung der Arbeitstemperatur.

Es ist in vielen Fällen zweckmäßig, das Beizgut im Beizbad zu bewegen, um die Bildung von Wasserstoffblasen an den zu beizenden Gegenständen zu verhindern. Für kleinere Massenartikel eignen sich bei gleichzeitiger Ortsveränderung mit anschließendem Spülen Beizautomaten, Beizmaschinen, Schüttelvorrichtungen. Beizkrane, Laufkatzen usw. finden für größere Teile, wie z. B. Blechpakete, Verwendung.

Für empfindliche Teile, die ein Durcheinanderwerfen nicht vertragen, eignen sich Beizautomaten nach Abb. 204¹⁾. Hier wird das zu behandelnde Gut in ge-

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

schlossene Siebkörbe eingefüllt, die mit Hilfe eines Kettenzuges durch die einzelnen Bäder gefördert werden. Handelt es sich um Hohlkörper, so erfolgt innerhalb der Bäder ein Drehen der Körbe um ihre Schwerpunktachse.

Der Beizautomat nach Abb. 205¹⁾ ist ein sog. Trommelautomat, bei dem die Behandlung des Beizgutes in perforierten Trommeln stattfindet, die im Innern mit Förderschnecken ausgerüstet sind und auf diese Weise bei der Trommeldrehung das Beizgut selbsttätig durch die hintereinander geschalteten Reinigungsbäder, wie Entfettungsbad, Kaltspülbad, Beizbad, Kaltspülbad, Heißspülbad und evtl. Trockenofen, fördern.

Bei Salz- und Schwefelsäure-Beizbädern werden zur Herabsetzung des Säureverbrauches und zur Vermeidung der sog. Beizbrüchigkeit (Über- oder Verbeizen) sog. Sparbeizen zugesetzt. Die besondere Aufgabe des Beizzusatzes besteht in

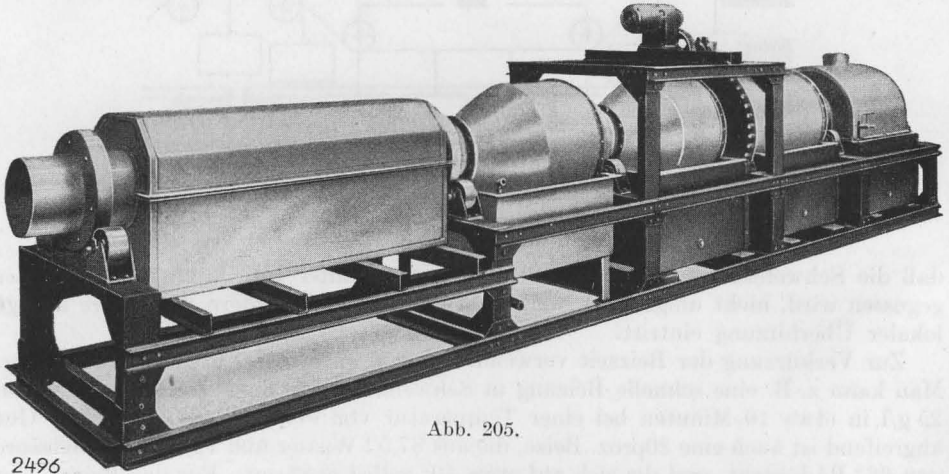


Abb. 205.

der Verzögerung der Wasserstoffentwicklung. Diese Präparate, teils aus Erdöldestillationsrückständen bestehend, sind wirksam, solange sie infolge ihres geringen spezifischen Gewichts im Zustand feinsten Verteilung die Badoberfläche bedecken oder in kolloidaler Form in der Beizsäure löslich sind, ohne dabei mit einer dicken Schicht die Werkstücke zu überziehen und das Beizbad zu verschlammen.

2. Phosphorsäurebeizen.

Zur Vorbehandlung des Eisens hat sich vornehmlich in Werken des Fahrzeugbaus das Beizen mit Phosphorsäure eingeführt. Diese greift als schwache Säure die Eisen- bzw. Stahloberfläche nur in sehr geringem Maße an; sie hat weiter die Eigenschaft, in mit Wasser verdünntem Zustand mit dem Eisen unlösliche Phosphate zu bilden. Eine die Eisenoberfläche bedeckende Phosphatschicht schützt diese nicht nur vor sofortiger erneuter Anrostung, sondern bildet auch für jeden Farb- oder Lackfilm infolge ihrer fein-kristallinen Beschaffenheit einen guten Haftgrund. Es werden z. B. Motorrad- und Fahrradrahmen, Teile von Chassis sowie auch Schreibmaschinenteile in einem 15proz. Phosphorsäurebad gebeizt, mit Wasser gespült und dann in etwa 2proz. heißer Phosphorsäure kurz nachbehandelt. Ein nochmaliges Spülen mit Wasser erübrigt sich. Für die Aufbringung eines galvanischen Metallüberzuges muß die mit Phosphorsäure behandelte Eisenoberfläche in Schwefel- oder Salzsäure nachbehandelt werden.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

3. Salpetersäurebeizen.

Unter dem Ausdruck „Reinbeizen“ oder „Weißbeizen“ ist ein Behandeln von Eisen und Stahl in Salpetersäure für verschiedene Zwecke bekannt. Die Oberfläche erscheint nach dem Spülen vollkommen metallisch rein und hell. Wegen der unangenehmen Begleiterscheinung beim Beizen mit Salpetersäure (Bildung nitroser Gase) ist diese Säure als Beizmittel in der Praxis nicht beliebt.

4. Flußsäurebeizen.

Auch Flußsäure findet in verdünntem Zustand für bestimmte Zwecke Anwendung, und zwar besonders für Gußeisen im Verhältnis 1 : 5 (Motorengehäuse), um hier die Entfernung des auf der Oberfläche haftenden Gußandes zu erleichtern. Infolge der äußerst schädlichen Wirkung der Säuredämpfe, wie auch der Säure selbst, die schwerheilende Entzündungen verursacht, kann die Verwendung nur unter Vorsichtsmaßnahmen erfolgen und nur in besonderen Fällen empfohlen werden.

5. Beizbehälter.

Zur Aufnahme der Salzsäurebeize dienen Bottiche aus säurefestem Steinzeug, gewachsenem Stein (Sandstein, Granit), Beton mit säurefester keramischer Auskleidung, Haveg-Material. Bei letzterem handelt es sich um einen organischen Apparatebaustoff, welcher aus Phenol-Formaldehyd-Kunstharz und geeigneten Zusätzen, wie Asbest usw., besteht (spez. Gewicht 1,6, Druckfestigkeit etwa 800 kg/cm², Temperaturbeständigkeit bis 130°). Für Schwefelsäure finden ausgebleite Holzbottiche (Hartbleischlangen bei Erwärmung durch Dampf), ausgebleite oder gummierte Eisenwannen, und bei kalt arbeitenden Bädern Steinzeug- und ausgemauerte Wannen, wie auch Haveg-Wannen Verwendung.

Bei Phosphorsäure werden Behälter aus Eisen mit Bleiauskleidung oder Haveg-Wannen verwendet.

Für Salpetersäure sind Steinzeug- und keramisch ausgekleidete Behälter am geeignetsten.

Gegen Flußsäure sind Haveg-Behälter und mit Vinidur oder Keranol ausgekleidete Bottiche verwendbar.

Hilfseinrichtungen, wie Beizkörbe, Aufhängehaken und Gestelle usw. haben sich bei genannten Säurearten am haltbarsten aus Monel-Metall erwiesen.

II. Beizen und Brennen von Kupfer und Kupferlegierungen.

1. Beizen.

Oxyd- und ähnlich zusammengesetzte Oberflächenschichten, wie Gußhaut, Glühzunder, Anlaufstellen, Lötschlacke usw., werden bei Kupfer- und Kupferlegierungen, wie Messing, Tombak, Bronze, Neusilber, sofern dies nicht durch mechanische Bearbeitung erfolgt, durch Beizen und Brennen beseitigt.

Glühzunder und Anlaufstellen, wie sie bei der Warmbehandlung auftreten, sowie Lötschlacke werden meist in Schwefelsäure entfernt, wobei die Behandlungsdauer von der Zusammensetzung der Beize und deren Temperatur abhängig ist. Durch Bewegen des Beizobjektes (Beiztrommel) oder der Beizflüssigkeit wird ebenfalls die Beizdauer abgekürzt. Bei Kupferlegierungen empfiehlt es sich, die Konzentration der Beize nicht zu hoch zu wählen, da sonst durch Kupferoxyd- und -sulfid-Bildung Schwarzfärbung eintritt. Messingteile dürfen, um ein Rotanlaufen zu vermeiden, nicht heiß in die Beize gebracht werden.

Kupfer-Nickel-Legierungen lassen sich in Schwefelsäure nicht beizen.

Zur Erzielung einer blanken, glänzenden Oberfläche wird ein Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch angewendet, das man als „Brenne“ bezeichnet. Unter dem Ausdruck „Gelbbrennen“ sind getrennte Arbeitsgänge, die man in der Praxis mit „Vorbrenne“, „Glanzbrenne“ und „Mattbrenne“ bezeichnet, bekannt. Die Vorbrenne dient zunächst zur Schaffung einer metallisch reinen Oberfläche, während die Glanzbrenne bzw. Mattbrenne auf dem Gegenstand eine glänzende oder matte Oberfläche hervorruft. Die Zusammensetzung der Brenne ist mit abhängig von der Arbeitsweise und der zu behandelnden Legierung; sie beruht in den seltensten Fällen auf einer wissenschaftlichen Untersuchung, sondern ist meist auf Erfahrungswerten aufgebaut.

2. Vorbrennen.

Die Vorbrenne besteht aus Salpetersäure mit Zusätzen von Kochsalz oder Salzsäure und Glanzruß, z. B.

Salpetersäure 36° Bé ¹⁾ (1,33 spez. Gewicht) . . .	1 l
Kochsalz	5–10 g
Glanzruß	5 g

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg empfiehlt nach verschiedenen Untersuchungen folgende Zusammensetzung:

Salpetersäure 40° Bé (1,38 spez. Gewicht) . . .	1 l
Salzsäure, konz.	10 cm ³

Eine wesentlich andere Zusammensetzung zeigt eine Vorbrenne, wie sie z. B. in der feinmechanischen Industrie des öfteren angewendet wird:

Salpetersäure 40° Bé (1,38 spez. Gewicht) . . .	1,5 l
Salzsäure 21° Bé (1,17 spez. Gewicht)	5 l
Schwefelsäure 66° Bé (1,84 spez. Gewicht) . . .	1 l

Dem Neuansatz dieser Vorbrenne wird etwas Messing zugesetzt, damit das in Lösung gehende Kupfer und Zink den Angriff dieser scharfen Brenne herabmindert.

Das Beizgut wird kurz, möglichst unter Schütteln, solange in die Vorbrenne eingetaucht, bis es eine metallisch reine Oberfläche zeigt. Der Brennvorgang wird beschleunigt, wenn man das Beizgut nochmals kurz mit der Luft in Berührung bringt. Nach anschließendem Spülen in Wasser und Abschleudern erfolgt das Eintauchen in die Glanzbrenne.

3. Glanzbrennen.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt empfiehlt für die Glanzbrenne folgendes Gemisch:

	Salpetersäure 40° Bé (1,38 spez. Gewicht) . . .	1 l
	Schwefelsäure 66° Bé (1,84 spez. Gewicht) . . .	1 l
	Salzsäure 21° Bé (1,17 spez. Gewicht)	20 cm ³
oder	Kochsalz	20 g
	Glanzruß	10 g

Eine in der Praxis vielfach angewendete Glanzbrenne hat folgende Zusammensetzung:

Salpetersäure 40° Bé (1,38 spez. Gewicht) . . .	750 g
Schwefelsäure 66° Bé (1,84 spez. Gewicht) . . .	1000 g
Kochsalz	10 g

¹⁾ Um die handelsübliche Salpetersäure von 40° Bé auf 36° Bé zu bringen, muß man 5 l derselben mit 1 l Wasser verdünnen.

Bei dem Glanzbrennen verkupfter und vermessingter Eisenteile darf nur ein ganz kurzes Eintauchen erfolgen. Als Beizbad hat sich folgende Mischung hierfür gut bewährt:

Schwefelsäure roh, konz.	75 cm ³
Salpetersäure 36° Bé, techn.	75 cm ³
Wasser	140 cm ³

Durch das Zusammenmischen wird die Lösung warm. Solange sie noch etwa 50° warm ist, fügt man ein Gemisch von

Natriumnitrit	3 g
Kochsalz	1,5 g

unter Umrühren zu, läßt die Brenne hierauf vollends auskühlen und läßt sie einige Zeit zugedeckt stehen (mindestens über Nacht). Das spezifische Gewicht der Brenne ist dann bei 15° ca. 35–37° Bé. Die Brenne arbeitet tadellos auf solchen nur mit Kupfer elektroplattierten Gegenständen, ohne den Niederschlag übermäßig anzugreifen, nur muß man von Zeit zu Zeit etwas von dem genannten Gemisch aus Natriumnitrit und Kochsalz zusetzen und bei langsamem Arbeiten auch etwas von der konzentrierten Brenne, bestehend aus:

Schwefelsäure, roh, konz.	75 cm ³
Salpetersäure 36° Bé, techn.	75 cm ³
Natriumnitrit	3 g
Kochsalz	1,5 g

Diese Glanzbrenne hat sich in der Schreibfederindustrie, wo die Federn mit Kupfer elektroplattiert werden, um entweder als glänzend verkupferte Federn in den Handel zu kommen, oder aber, um darauf noch einen Goldniederschlag aufzubringen, sehr bewährt und dürfte sich auch für ähnliche Artikel aus anderen Branchen verwenden lassen.

Das Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure richtet sich, wie bereits zum Ausdruck gebracht, nach der Zusammensetzung der Legierung. So ist es z. B. ratsam, für die Legierung Ms 58 (Messing-Drehteile) mehr Schwefelsäure und für Ms 63 (Messing-Blechteile) mehr Salpetersäure zu nehmen. Bei schwachwandigen Messingblechwaren empfiehlt sich das Verhältnis 1 : 1.

Beim Mischen der Säure findet eine bedeutende Erwärmung statt dadurch, daß die Schwefelsäure den Wassergehalt der Salpetersäure gierig aufnimmt, die Salpetersäure vollständig entwässert und diese für den Prozeß des Gelbbrennens geeignet macht. Durch die Reaktion der Salpetersäure mit dem Metall wird die oxydierte Oberfläche desselben entfernt und das blanke reine Metall bloßgelegt. Kochsalz, also Chlornatrium, fügt man der Glanzbrenne nur deshalb bei, um Chlor zu erzeugen, welches mit der Salpetersäure Königswasser bildet und damit die Einwirkung auf das Metall fördert. Anstatt Kochsalz kann man auch Salzsäure verwenden.

Der Glanzruß hat nur den Zweck, die Salpetersäure zu reduzieren und salpetrige Säure zu bilden, welche die Entfernung der Metalloxyde begünstigt.

Es empfiehlt sich, das Mischen in einem wassergekühlten Behälter vorzunehmen. Das Ansetzen der Glanzbrenne geschieht in der Weise, daß zuerst die Salpetersäure und dann die Schwefelsäure langsam in das Beizgefäß geschüttet wird, nie umgekehrt. Der Glanzruß ist erst nach dem Erkalten des Säuregemisches zuzusetzen.

Nach einem Absetzen von wenigstens 12 Stunden ist die Brenne gebrauchsfertig. Frisch angesetzte Brennen benötigen eine gewisse Durcharbeitungszeit. Zeigen die gebeizten Gegenstände einen dunklen, braunen oder rötlichen Anlauf, so ist der Salpetersäuregehalt zu hoch; es muß Schwefelsäure zugesetzt werden.

Ist die Farbe jedoch lehmig oder stellenweise fleckig oder streifig, so ist der Salpetersäuregehalt zu gering. Auch ungenügende Entfettung führt zur Fleckenbildung.

Zusammenfassend sei darauf hingewiesen, daß bei den Mischungsverhältnissen der Vorbrenne und Glanzbrenne bei Erhöhung des Salpetersäuregehaltes die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers steigt. Bei Erhöhung des Salzsäuregehaltes steigt die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks, wobei die des Kupfers nur wenig verändert wird. Durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration steigt die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer und Zink.

Arbeitet die Brenne zu langsam oder zu schwach, so liegt die Ursache entweder an der zu niedrigen Temperatur, die nicht unter 10° sinken soll, oder daran, daß die Salpetersäure infolge Entweichens von Stickoxyden verbraucht ist.

Das Auffrischen der Brenne ist — wie bei den Eisenbeizen — nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, da hier ebenfalls ein Anreichern mit Metallverbindungen (Kupfer-Zink) erfolgt. Durch Zusätze von konzentrierter Schwefelsäure oder auch einer geringen Menge Salzsäure kann ein Nachschärfen durchgeführt werden. Vielfach wird auch die ausgearbeitete Glanzbrenne als Vorbrenne verwendet, so daß jeweils nur ein Neuanatz erfolgt. Als verbraucht gelten die Brennen, wenn das spezifische Gewicht bis auf 30–40° Bé gestiegen ist, was einen zu geringen Gehalt an freier Säure bedeutet, oder wenn ihr Gehalt an Kupfer auf 5–8 Gewichtsprocente gestiegen ist.

4. Mattbrennen.

Bei Metallwaren aus Kupfer und dessen Legierungen, wie Messing, erzielt man eine gleichmäßig mattglänzende Oberfläche durch das sog. Mattbrennen. Zu diesem Zweck verwendet man Brennen, die etwas Zink, das man als Metall in der Säure auflöst oder in Form von Zinksulfat zufügt, enthalten und chromsäurehaltige Lösungen (Chromatbeizen). Letztere haben den Vorzug, beim Beizen keine schädlichen Gase zu entwickeln. In der Wirkung stehen sie jedoch den salpetersäurehaltigen Beizen nach.

Das Mattbrennen nach der ersten Art nimmt man in der Weise vor, daß die zu mattierenden Gegenstände in der Vorbrenne gelbgebrannt werden und anschließend in die Mattbrenne gelangen, die z. B. folgendermaßen zusammengesetzt ist:

Salpetersäure 36° Bé (1,38 spez. Gewicht) . . .	3 kg
Schwefelsäure 66° Bé (1,84 spez. Gewicht) . . .	2 kg
Kochsalz	10 g
Zinksulfat	10 g

Letzteres wird erst nach dem Erkalten zugesetzt.

Oder: Salpetersäure 40° Bé	1 kg
Schwefelsäure 66° Bé	1 kg
Zink	50 g

Vielfach werden auch heißarbeitende Mattbrennen angewendet. Die bekannteste ist die sog. französische Mattbrenne, die ein sehr feines Matt erzeugt und auf alle Metalle anwendbar ist. Sie wird vorzugsweise dazu verwendet, auf Knöpfen (Uniformknöpfen) und ähnlichen Objekten den sammetfarbig glänzenden Matt-effekt zu erzielen. Diese Lösung stellt man in der Praxis wie folgt dar:

1 kg Salpetersäure, in der man vorher	
50 g Zink gelöst hat, versetzt man mit	
1 kg konz. Schwefelsäure, fügt dem Gemisch	
50 g Salmiak in Stücken,	
50 g Schwefelblüte,	
50 g Glanzruß zu.	

Die Temperatur der Brenne soll etwa 50° betragen. Die Erwärmung wird indirekt vorgenommen mit Hilfe eines Wasserbades, das die Wärme an das Steinzeuggefäß abgibt. Hierzu eignet sich z. B. das koch- und säurefeste Steinzeug „Deutonit“¹⁾.

Neben den genannten Zusammensetzungen werden in der Praxis noch andere angewendet, die sich im wesentlichen in dem Verhältnis der Gewichtsmengen Salpetersäure und Schwefelsäure unterscheiden.

Allgemein gilt, daß man durch Zusatz geringer Mengen konzentrierter Schwefelsäure ein glänzenderes Matt, durch Zugabe von Salpetersäure ein stumpferes Matt erhält. Mitbestimmend ist für den Ausfall der Tönung neben der Beachtung der erforderlichen Sorgfalt und Aufmerksamkeit — wie bei den Glanzbrennen — die Art der Legierung.

5. Chromatbeizen.

Die zum Mattbrennen ebenfalls verwendeten chromsäurehaltigen Lösungen werden teils kalt, teils warm angewendet. Vorwiegend benutzt man die kalt arbeitende Beize zum Mattieren geätzter Metallschilder. Um ein gleichmäßiges Matt zu erzielen, muß entweder der Gegenstand in der Beize oder die Beize selbst kräftig bewegt werden.

Eine viel verwendete Mattbeize, die den Namen „Goldmatt“-Beize trägt, besteht aus

Wasser	1 l
Kaliumchromat	200 g
Schwefelsäure, chem. rein, konz.	60 g
Kochsalz	1 g

Zumeist wird diese Mattbeize nach vorheriger Ätzung von Metallschildern verwendet. Diesem Beizen geht vielfach ein Ätzen in einer Lösung von

Wasser	1 l
Eisenchloridlösung	1000 g
Salzsäure, konz.	300 g
Kaliumchlorat	30 g

voraus.

Für bestimmte Messingteile, die eine nachträgliche Goldlacktauchung erfahren, wird folgende Mattbeize, auch unter dem Namen „Blankbrenne“ bekannt, verwendet:

Wasser	1 l
Kaliumbichromat	100 g
Salpetersäure	40 g
Schwefelsäure	20 g

6. Arbeitsweise beim Brennen.

Eine von Fett und sonstigen Verunreinigungen freie Oberfläche vor dem Brennen sowie gründliches Spülen in möglichst fließendem kalten und heißen Wasser mit anschließendem raschen Trocknen nach der Säurebehandlung ist für den guten Ausfall des Gelbbrennens Vorbedingung. Ist ein sofortiges Trocknen nicht möglich, so legt man die Ware am besten in mit Wasser gefüllte Holz- oder Steinzeugbehälter unter Zugabe von Weinstein (5 g/l). Vor dem Einbringen in galvanische Bäder müssen jedoch die Weinsteinspuren restlos entfernt werden. Für das Spülen eignen sich besondere Spüleinrichtungen, die entweder aus mehreren hintereinander angeordneten und durch Überläufe verbundenen Behältern bestehen oder Holzbottiche,

¹⁾ Hersteller: Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Krauschwitz/Obl.

die durch Zwischenwände in mehrere Abteile unterteilt sind, welche bei entsprechender Anordnung einen fließenden Durchlauf des Wassers ermöglichen. Entgegen der Fließrichtung erfolgt das Spülen. Auch durch Einblasen von Luft wird die Spülwirkung erhöht. Das Trocknen wird entweder auf Trockenplatten oder in Trockenzentrifugen (Warmlufttrocknung) oder in heißen, harzfreien Sägespänen vorgenommen.

Für das Eintauchen kleiner Massenartikel benutzt man Beizsiebe aus Steinzeug oder Aluminium (Abb. 206 und 207), deren Löcher so groß sein müssen, daß die Säure und das Wasser beim Herausziehen schnell ablaufen. Größere Gegenstände werden durch Kupfer- oder Messingdraht gebündelt oder an Haken befestigt.



Abb. 206.



Abb. 207.

III. Beizen von Zink und Zinklegierungen.

Unter dem Einfluß der Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft wird das an sich bläulich-weiß glänzende Zink sehr bald blind, bei längerer Einwirkung sogar mattgrau. Die sich bildende Schicht von basischen Zinkverbindungen ist in verdünnten Mineralsäuren und alkalischen Laugen leicht löslich. Beim Beizen in Säuren ist zu beachten, daß diese auch das Metall ebenso leicht angreifen wie das Oxyd, während verdünnte alkalische, z. B. 5proz. Ätznatronlösung in der Kälte bei kurzer Einwirkung fast nur das Oxyd löst.

Salzsäure wirkt wesentlich stärker als Schwefelsäure. In jedem Fall wird die Beizgeschwindigkeit durch Temperatursteigerung stark heraufgesetzt. Je größer die Reinheit des Zinks und die Konzentration der Säuren, desto geringer ist die Löslichkeit. Die im gewöhnlichen Handelszink vorhandenen metallischen Verunreinigungen führen zu Nebenreaktionen der verschiedensten Art. Da das Zink zu den unedelsten Metallen gehört, ist es in der Lage, edlere Schwermetalle, wie z. B. Kupfer, aus den Lösungen ihrer Salze auszufällen. Solche Metalle scheiden sich dann unter geeigneten Verhältnissen an der Oberfläche ab und führen zumeist zu einer Schwarzfärbung. Arsen, Antimon und Sulfide geben giftige Wasserstoffverbindungen, die nicht in allen Fällen am Geruch zu erkennen sind und daher in der Praxis besonders beachtet werden müssen (Absaugung erforderlich!). Infolge der erheblichen Reaktionsgeschwindigkeit ist vor dem Beizen eine einwandfreie Entfettung der Oberfläche durchzuführen, damit der Angriff möglichst gleichmäßig einsetzt.

Im allgemeinen werden verdünnte Lösungen von Salz- oder Schwefelsäure, gelegentlich auch von Flußsäure benutzt, z. B.

Wasser	10 Teile
Schwefelsäure, konz. 66° Bé . .	1 Teil
Salpetersäure 36° Bé	1 Teil
oder Salzsäure	5–10 %ig
oder Flußsäure	1– 2 %ig.

Die Beizdauer beträgt bei schwach oxydierten Oberflächen nur etwa 1 Minute. Längere Einhängenzeiten führen zu erheblichen Angriffen, schließlich zur vollständigen Auflösung der Gegenstände. Die Beizung ist stets zu beobachten und sofort zu unterbrechen, wenn die Oberfläche ein gleichmäßiges metallisches Aussehen aufweist.

Sobald es gilt, den Angriff auf das Zinkoxyd zu beschränken, soll ein erkaltetes Gemisch¹⁾ benutzt werden von

Schwefelsäure 66° Bé = 1,84 spez. Gew. . . . 1 Gewichtsteil

Salpetersäure 36° Bé = 1,334 spez. Gew. . . . 1 Gewichtsteil

Das gleiche Beizgemisch soll zum „Weißbrennen“ benutzt werden, sobald sich die Zinkteile beim Beizen schwarz färben.

IV. Beizen von Leichtmetallen.

1. Aluminium.

Das Aluminium überzieht sich infolge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff der Luft außerordentlich rasch mit einer Oxydschicht, die das darunterliegende Metall unter normalen Umständen vor weiterer Oxydation zu schützen vermag. Diese mit außergewöhnlicher Geschwindigkeit entstehende Oxydschicht verhindert auch das Festhaften der ohne besondere Maßregeln abgeschiedenen galvanischen Niederschläge. Infolgedessen haben wir es stets mit dem vom Oxyd oder Hydroxyd überzogenen Metall zu tun. Einen Angriff auf das Metall vermögen daher nur solche Stoffen auszuüben, die selbst nicht oxydierend wirken und die Oxydschicht zu lösen vermögen.

Das Aluminiummetall und seine Oxyde zeigen in den Grundzügen das gleiche Verhalten wie das Zink und werden wie dieses als amphoter bezeichnet. Das Metall löst sich in Alkalien und verschiedenen Säuren. Das Oxyd verhält sich Säuren gegenüber als Base und Alkalien gegenüber als Säure. Vor der Säurebeizung sind die Aluminiumgegenstände gründlich zu entfetten. Grobe Öl- und Schleifrückstände entfernt man am vorteilhaftesten durch Abwaschen mit Petroleum, Benzin, Perchloräthylen oder durch Abkochen der Teile in P 3 almeco, das trotz seiner alkalischen Reaktion keinen Angriff auf das Aluminium ausübt. Eine solche Vorreinigung ist insbesondere dann unerlässlich, wenn sich auf dem Aluminium irgendwelche Reste von Lackanstrichen oder aufgestempelte Materialmarkierungen befinden.

Unter den Säuren besitzen die Salzsäure und die Flußsäure das größte Angriffsvermögen, und zwar in jeder Konzentration. Temperatursteigerung führt zu einer starken Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

n-HCl	löst bei 20°	etwa 5,8	g/m ² · h
1 % HCl	„ „ 20°	0,1	g/m ² · h
1 % HCl	„ „ 50°	1,8	g/m ² · h
1 % HF	„ „ 20°	9,4	g/m ² · h
2 % HF	„ „ 20°	13,6	g/m ² · h.

Salzsäure wird trotz allem in der Praxis fast nicht als Beizmittel für Aluminium ausgenutzt, desgleichen nicht die Flußsäure, deren Anwendung in einer Konzentration von 1% vornehmlich auf siliciumhaltige Legierungen beschränkt bleibt. Bei Reinaluminium liefert das Beizen in Flußsäure eine silbrig-weiße Oberfläche. Schwefelsäure greift das Aluminium in der Kälte praktisch nicht an, während heiße konzentrierte Schwefelsäure das Aluminium unter Schwefeldioxyd-Entwicklung löst.

¹⁾ O. VOGEL: Metallbeizerei (SV.)

Unter den Säure-Beizen hat in letzter Zeit ein an sich schon länger bekanntes Gemisch von

Flußsäure 40% . . . 50 g/l
und Salpetersäure . . . 500 g/l
Rest Wasser

an Bedeutung gewonnen. Die Beize hat den Vorteil, daß sie nicht nur bei Reinaluminium, sondern vor allem auch bei Legierungen angewandt werden kann und schön weiße Oberflächen erzielt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei sehr mäßig, solange die Beize bei Zimmertemperatur gehandhabt wird. Es lösen sich unter diesen Verhältnissen nur $1,28 \text{ g Al/m}^2 \cdot \text{h}$. Bei Anwendung dieser Beize für schwermetall-

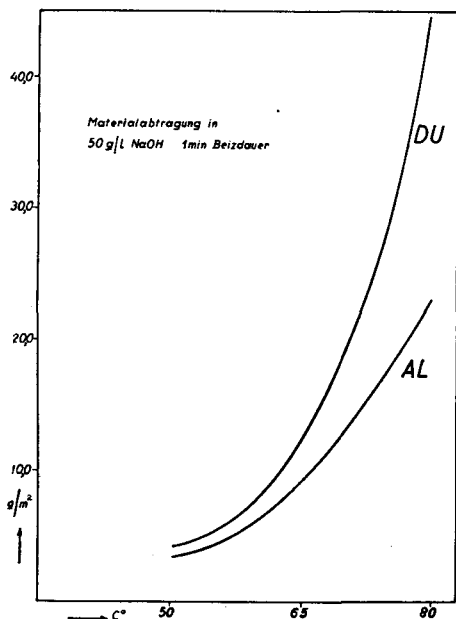


Abb. 208.

haltige Legierungen (z. B. Duralumin) treten keine schwarzen Oberflächen auf. Die Schwierigkeiten in der Lösung der Behälterfrage dürften die Ursache für die bisher geringe Anwendung eines solchen Säuregemisches gewesen sein. Bis zur Entwicklung der neuzeitlichen Kunststoffauskleidungen konnten in Hinsicht auf die gleichzeitige Anwesenheit von Flußsäure und Salpetersäure nur mit Paraffin ausgegossene Gefäße benutzt werden. Die entstehenden Dämpfe sind gesundheitsschädlich, und es muß auch in diesem Falle für eine Absaugung Sorge getragen werden.

Die alkalischen Beizen, d. h. solche mit einem Gehalt an freiem Ätzalkali, sind die weitaus gebräuchlichsten und haben den Vorteil, daß eine vollständige Vorentfettung zumeist nicht nötig ist. Trotz allem empfiehlt es sich, im Interesse der Gleichmäßigkeit des Angriffes grobe Schleif-, Fett- und Schmutzreste durch Abwaschen in vorstehend erwähnter Weise zu beseitigen, da gerade Schleif- und Polier-

massenreste oftmals nach kurzer Zeit so hart werden, daß auch die erwärmte Alkalibeize ein rasches Ablösen nicht bewirken kann. Infolgedessen tritt dann ein ungleichmäßiger Angriff auf die Oberfläche ein. Geringe Fett- und Ölrreste werden hingegen verseift bzw. emulgiert oder, falls dies nicht möglich ist, durch den bei der Beizung entwickelten Wasserstoff zur Abstoßung gebracht.

Die Konzentration der Alkalilösungen variiert zwischen 3 und 20 %. Eine Lösung mit 75 g/l NaOH beizt etwa doppelt so schnell wie eine Lösung mit nur 25 g/l NaOH. Beim Beizvorgang wird nicht nur Aluminium aufgelöst und in der Beizlösung angereichert, sondern ein Teil des Alkalihydroxydes auch durch den Luftsauerstoff in Alkalicarbonat umgewandelt. Bei gleichbleibendem Gesamtalkaligehalt verändert sich die Beizgeschwindigkeit, gleiche Temperaturen vorausgesetzt, nur sehr wenig, solange noch ca. 30 g/l NaOH vorhanden sind.

Am stärksten ist jedoch der Einfluß der Beiztemperatur (Abb. 208). In einer 50 g/l NaOH enthaltenden Lösung beträgt der Gewichtsverlust in g/dm^2 nach 1 Minute Beizdauer bei:

Temp.	Aluminium 98/99 %	Duralumin 681 B
50°	0,035	0,043
65°	0,097	0,128
80°	0,231	0,447

Der Angriff auf die schwermetallhaltigen Legierungen ist also stärker als derjenige auf Handelsaluminium. Während bei letzterem eine Temperatursteigerung von 50 auf 65° die dreifache Materialabtragung bringt und eine Beiztemperatur von 80° eine 6 $\frac{1}{2}$ -fache Materialabtragung verursacht, steigt diese beim Duralumin bereits auf das 10fache. Hieraus ist zu entnehmen, daß man die durch Vorversuche ermittelte günstigste Beiztemperatur streng aufrecht erhalten muß, wenn man denselben Effekt erreichen will und Wert auf geringe bzw. gleichmäßige Materialabtragung legt. Durchschnittlich wird man eine Temperatur von 60–65° vorschreiben.

An Stelle der einfachen Ätznatronlösung werden auch Bäder mit anderen Zusätzen verwendet, z. B. solche mit einem Gehalt an Kochsalz (200 g/l oder gesättigt) oder an Fluoriden. Die Wirksamkeit dieser gemischten Lösungen unterscheidet sich in erster Linie in der Form des Angriffes.

Die Beizung in den alkalischen Lösungen geht unter stürmischer Wasserstoffentwicklung vor sich. Es tritt dabei, sofern stark verschmutzte Gegenstände bearbeitet werden, oftmals eine umfangreiche Schaumbildung auf, insbesondere dann, wenn sehr hohe Beiztemperaturen gewählt werden. Es empfiehlt sich daher, beim regelmäßigen Beizen größerer Flächen die Bäder mit einer selbsttätigen Oberflächenreinigung auszurüsten. Der entstehende Schaum wird von Wasserstoffbläschen gebildet, die mit dem Luftsauerstoff ein explosives Gemisch ergeben. In Rohren führt die Wasserstoffentwicklung und der unter Wärmeentwicklung verlaufende Beizvorgang zu einer weiteren Steigerung der Beiztemperatur und infolge dieser wieder zu einer Verstärkung der Beizwirkung, so daß die Gefahr eines stoßweisen Herausschleuderns von heißer Beizflüssigkeit besteht. Es ist also hierbei darauf zu achten, daß das nach oben zeigende Rohrende vom Arbeitenden oder in der Nähe befindlichen Mitarbeitern abgewendet wird.

Die alkalische Beize löst nur wenige der im Aluminium vorhandenen Verunreinigungen oder seiner Legierungskomponenten. Infolgedessen kommt es an der Oberfläche der Werkstücke während des Beizens zur Abscheidung eines grauen oder schwarzen Belages aus Fremdmetallen, z. B. Kupfer, Eisen oder Zink oder anderen alkaliumlöslichen Verbindungen, die erst durch eine nachfolgende Behandlung in Säuren beseitigt werden kann.

Zum Teil genügt hierzu verdünnte Salpetersäure (1 Volumenteil konz. HNO_3 + 1 Volumenteil Wasser), zum Teil ist ein abwechselndes Beizen in Salpetersäure und 1proz. Flußsäure oder in der gemischten Beize notwendig. Siluminteile, also solche aus stark siliciumhaltigen Legierungen, erhalten durch das Beizen eine graue Oberfläche. Ein „Weißbrennen“, wie im Falle des Duralumins, ist also nicht möglich.

Nach dem Beizen folgt in jedem Fall ein gründliches Spülen in Wasser. Die Nachbehandlung in Salpetersäure bringt zugleich eine sichere Neutralisation evtl. noch vorhandener Alkalireste. Diese wären in Hinsicht auf die Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums außerordentlich nachteilig, da sie infolge ihres hygroskopischen Charakters auch nach der endgültigen Trocknung wieder Wasser anziehen und eine unangenehme Fleckenbildung verursachen, die auch nicht durch eine Zaponierung der anfänglich gut aussehenden Gegenstände unterbunden werden kann.

Ungleichmäßigkeiten in der Oberfläche, die vor dem Beizen z. B. an leicht matierten oder gar polierten Oberflächen nicht zu sehen waren, sind selten auf unregelmäßigen Angriff der Beize zurückzuführen, sondern auf Struktursonderheiten, die

durch den Beizvorgang „entwickelt“ werden. Längeres Beizen führt in diesem Fall selten zur Beseitigung, im Gegenteil aber zumeist zu der um so deutlicheren Markierung.

2. Magnesium.

Magnesium und Magnesiumlegierungen, die heute in steigendem Maße im Flugzeug- und Maschinenbau Anwendung finden, überziehen sich, ähnlich wie Aluminium, an der Luft mit einer Oxydschicht, die aber vor den Angriffen der Atmosphäre und chemischen Agenzien nicht schützend wirkt. Ein Beizen der Magnesiumteile im eigentlichen Sinne des Wortes kommt praktisch nur als Vorbehandlung vor dem Aufbringen von Elomagschichten oder dergleichen Schutzüberzügen in Frage. Fremdmetallschutzschichten in direkter Auftragung schalten wegen der hohen Gefahr der Kontaktkorrosion oder Lokalelementbildung zunächst völlig aus.

Magnesium und seine Legierungen besitzen gegenüber Aluminium ein bedeutend unedleres Potential, so daß sogar in normalen Salzlösungen ein starker Angriff unter Wasserersetzung und Wasserstoffentwicklung stattfindet. Mit Ausnahme von Flußsäure greifen alle anorganischen verdünnten Säuren das Magnesium stark an. Infolgedessen werden zum Beizen dieses Metalls im allgemeinen nur sehr schwach konzentrierte Salpetersäurelösungen (ca. 6proz.) benutzt, wobei die Beizdauer außerdem auf wenige Sekunden zu beschränken ist.

Wichtig ist insbesondere die im Anschluß an das Beizen vorzunehmende Spülung und Neutralisation in Alkalilösungen, da diese im Gegensatz zum Aluminium das Magnesium nicht angreifen. Chromsäure löst praktisch nur das Magnesiumoxyd, während das Metall äußerst langsam angegriffen wird. Die Oberflächen erscheinen hiernach stumpf-weiß, während sie nach der Salpetersäure-Beizung silberweißglänzend aussehen.

Die Bichromatbeizverfahren werden im Teil II D näher beschrieben.

3. Beizbehälter.

In Anlagen zur Aluminiumbearbeitung werden diese Behälter für die alkalischen Beizen in Eisen ausgeführt. Die Beheizung erfolgt je nach den örtlichen Verhältnissen durch Dampf, Heißwasser, Gas oder elektrische Heizkörper. Zur Aufnahme der einfachen Salpetersäurebeizen dienen Steinzeugwannen oder, bei größeren Dimensionen, mit säurefesten Platten ausgekleidete Stahlbehälter oder solche, die in Eisenbeton ausgeführt oder gemauert werden. Hierbei sind Schutzanstriche an den Außenseiten der Behälter unbedingt notwendig. Flußsäure wird vorzugsweise in bleiausgekleideten Holz- oder Stahlwannen angesetzt. Für die gemischte Salpetersäure-Flußsäure-Beize wurden neuerdings Stahlwannen mit Kunststoffauskleidung eingeführt. Die Chromsäurebeize für Magnesiumteile kann in Eisen- oder Steinzeugwannen aufbewahrt werden.

V. Sicherheitsmaßnahmen und Ausstattung der Anlagen.

1. Beizräume.

Für die Einrichtung von Beizräumen sind die berufsgenossenschaftlichen Unfallverhütungsvorschriften und die in gewerbehygienischer Beziehung zu stellenden Anforderungen zu beachten. Die Anordnung und Einrichtung der Beizräume wird mitbestimmt durch Umstände des Betriebes, denen auch die berufsgenossenschaftlichen Vorschriften Rechnung tragen. Sie bestimmen im wesentlichen folgendes:

In Räumen, in denen Metallwaren mit Salpetersäure oder Mischsäure (Salpeter- und Schwefelsäure) bearbeitet werden (Metallbrennen), ist Frischluft reichlich,

doch zugfrei, zuzuführen. Der obere Rand der Beizgefäße muß mindestens 70 cm über dem Fußboden liegen. Die Gefäße sind, solange an ihnen nicht gearbeitet wird, dicht abzudecken. Die Arbeitsstellen sind durch überragende Hauben so zu umschließen, daß die zum Einbringen der zu brennenden Gegenstände erforderlichen freien Öffnungen auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Der Kopf des Arbeiters muß außerhalb des Bereiches der abziehenden Dünste bleiben. Die Arbeitsstellen sind mit besonderen, gut wirkenden Einrichtungen (Ventilatoren, Gebläsen, Saugdüsen, hohen Schornsteinen mit starkem Lockfeuer u. dgl.) zu versehen, welche die beim Brennen entstehenden giftigen nitrosen Gase unmittelbar an der Entstehungsstelle absaugen und in geschlossenen Leitungen aus dem Arbeitsraum abführen. Die Absaugung muß namentlich am oberen Rand der Säuregefäße entlang kräftig wirken. Da die Gase schwerer als Luft sind, ist Absaugung nach unten am zweckmäßigsten. Einfache Kaminabzüge nach oben genügen nicht. Die Säure darf nur unter gut wirkendem Abzug angesetzt werden.

Für das Beizen mit Schwefel- und Salzsäure sind hauptsächlich die gewerbehygienischen Forderungen zu beachten. Wenn auch für einen derartigen Beizbetrieb besondere Räume nicht gefordert werden, so sind sie doch aus den Besonderheiten, zu denen die Anwesenheit von sauren Dämpfen gehört, zu empfehlen. Beschädigungen an Maschinen, Fertigwaren usw. sind sonst nicht zu vermeiden. Da Salzsäure- und Schwefelsäuredämpfe Reizungen der Schleimhäute und Magenstörungen verursachen, und da der sich beim Beizen bildende Wasserstoff in Verbindung mit (in der Säure oder im Metall enthaltenem) Arsen Arsenwasserstoff, ein höchst gefährliches Gift, entwickeln kann, sind gut wirkende Absaugungseinrichtungen, nach Möglichkeit unmittelbar an den Beizbädern, unter Frischluftzuführung anzubringen. Hierbei haben sich Absaugeeinrichtungen, die in direkter Verbindung mit den Beizbehältern stehen, wie z. B. Absaugewulste oder Saugfänger bewährt, ohne daß dabei die Badoberfläche und die Bedienungsweise der Bäder eine Einschränkung erfährt. Für die Entlüftungseinrichtungen sind korrosionsbeständige und rost sichere Werkstoffe zu verwenden, die sich trotz höherer Anschaffungskosten im Betrieb durch Verminderung der Unterhaltung billiger stellen.

Zum Schutze des Mauerwerks sind Wände und Decken mit einem säurefesten Anstrich zu versehen. Noch besser ist ein Bekleiden der Raumwände bis etwa 2 m Höhe mit säurefesten Wandplatten. Für den Fußboden verwendet man einen säurefesten Steinzeugplatten- oder Klinkerbelag, wobei die Fugen mit säurefestem Bitumen auszugießen oder, besser noch, die Platten ganz in Bitumen zu verlegen sind. Durch entsprechendes Bodengefälle oder Abflußrinnen ist ein rasches Ableiten von Säure und Spülwasser herbeizuführen. Eine Fußbodenentwässerung zeigt Abb. 209.

Das Grundsätzliche über die Einrichtung von Arbeitsräumen, in welchen mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemischen gearbeitet wird, ist in den Unfallverhütungsvorschriften festgelegt.

Darüber hinaus verlangt die Eigenart der beim Gelbbrennen auftretenden braunroten Dämpfe, der sog. nitrosen Gase, besondere Maßnahmen:

1. Eine Trennung des Beizraumes von den übrigen Fabrikationsstätten ist erforderlich, wobei unnötige Transportwege möglichst zu vermeiden sind. Durch eine Tür ist ein unmittelbarer Ausgang ins Freie zu schaffen.

2. Die Größe des Arbeitsraumes soll so beschaffen sein, daß wenigstens auf jede darin beschäftigte Person 2 m² Bodenfläche und etwa 15 m³ Luftraum entfallen.

3. Für den Beizraum ist durch entsprechend viele bzw. große Fenster, und zwar gilt als Mindestnorm je Person etwa $0,25 \text{ m}^2$ Fensterfläche, für hinreichendes Tageslicht und bei Dunkelheit für gute künstliche Beleuchtung zu sorgen.

4. Die Reinhaltung der Raumluft ist eine der wichtigsten Forderungen. Nicht die Absaugung als solche entfernt die verunreinigte Luft, sondern die gerichtete Luftströmung, die an den Absaugestellen eine Beschleunigung erfährt. Um eine Strömung zu erzeugen, muß für ausreichende Luftzuführung gesorgt werden. Dort, wo dieser Tatsache nicht Beachtung geschenkt wird, strömt die Luft nur durch Fenster und Türen ein und verursacht lästige Zugerscheinungen. Eine gute Lösung ergibt sich nur aus der Verbindung von Be- und Entlüftung, beide mit

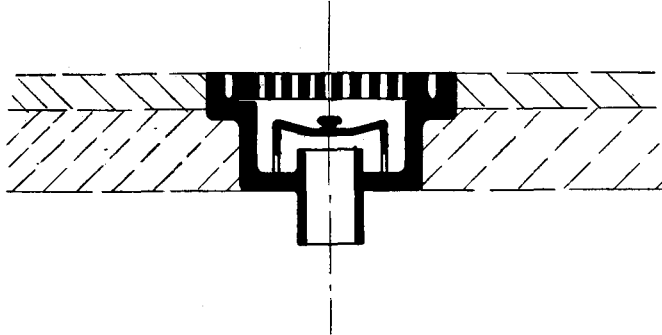


Abb. 209.

getrennt arbeitenden Lüftern. Es empfiehlt sich sogar, die Zuluft reichlicher zu bemessen als die Abluft, also nicht auf Unterdruck im Raum hinarbeiten, sondern auf Überdruck von Frischluft.

5. Mit der Frischluftzuführung ist nach Möglichkeit die Raumbeheizung zu verbinden, indem die Frischluft durch entsprechende Apparate (Wandluftherhitzer) in erwärmtem Zustand eingeblasen wird, wobei die durchschnittliche Raumtemperatur etwa 15° betragen soll.

6. Für die Ausgestaltung des Gelbbrennraumes gilt bezüglich Fußboden, Wände, Decken und Entwässerung das gleiche, was bei den Beizräumen für Schwefel- und Salzsäurebäder ausgeführt wurde.

7. Dem Frischwasserbedarf ist durch eine entsprechend starke Wasserleitung mit mehreren Zapfhähnen Rechnung zu tragen.

2. Gelbbrenn-Beisanlagen.

Die Salpetersäurebeizung bzw. das Brennen stellt bei Nichtanwendung entsprechender Schutzmaßnahmen infolge der plötzlich auftretenden rotbraunen Dämpfe der salpetrigen Säure, der „nitrosen Gase“, eine nicht zu unterschätzende Gefahr dar, die tiefgreifende Schädigungen der Gefolgschaft verursachen kann. Der Beseitigung der Beizdämpfe ist daher besondere Beachtung zu widmen. Es sind nur solche Anlagen zu verwenden, bei welchen die Beizdämpfe unmittelbar an ihrer Entstehungsstelle, entgegengesetzt der Arbeitsseite, rasch nach unten abgesaugt werden, wobei die Fortführung in der Weise zu erfolgen hat, daß eine Belästigung der Umgebung nicht geschieht. Abb. 210 stellt eine moderne Anlage dar, die allen Forderungen gerecht wird.

Die Beiz- und Brennbottiche sind in einem entsprechend großen Außenbehälter, Einstellwanne genannt, untergebracht, wobei als Baustoff säurefestes Fliesenmaterial Verwendung fand. Durch Unterteilungen wurden Frischwasserabteile geschaffen,

die, untereinander abgestuft, ein Spülen in fließendem Wasser bei sparsamstem Verbrauch gestatten. In Höhe der Beizbottiche sind entgegengesetzt der Arbeitsseite Saugschlitze angeordnet, die mit dem Saugkanal verbunden sind. Die Decke der Haube, die zur Eliminierung des Luftstromes von der übrigen Raumluft dient und während der Betriebspausen und bei abgestelltem Exhaustor einen Austritt der Säuredämpfe in den Raum verhindert, ist als Frischluftkanal ausgebildet, durch welchen Frischluft, die über ein Heizregister geleitet wird, angewärmt an der Bedienungsseite austritt, so daß vor den Beizbehältern ein abschließender Luftschleier entsteht. Durch einen Exhaustor werden die Beizdämpfe in eine Neutralisationskammer gedrückt, wobei vor dem Exhaustor durch Mitansaugen von

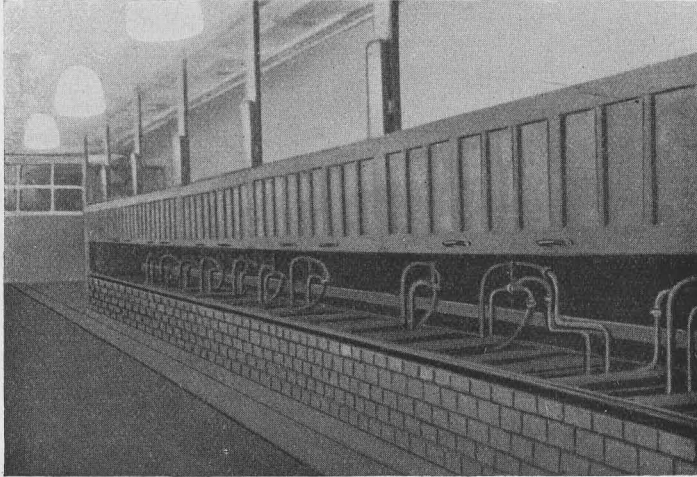


Abb. 210.

auf etwa 50° angewärmter Frischluft (über ein Heizregister) eine Durchmischung und Anwärmung erfolgt. In der Neutralisationskammer tritt eine starke Verminderung der Luftgeschwindigkeit ein, wobei der Gasstrom langsam über mit Lauge berieselte Prallwände geleitet wird. Die angewärmten Beizdämpfe kondensieren hierbei und scheiden die Säureteilchen aus. Die austretende Abluft stellt keinerlei Gefahr für die Umgebung mehr dar.

Eine Gelbbrennanlage, die der Forderung „Schutz des Betriebspersonals vor gesundheitlicher Schädigung“ weitgehendst gerecht wird und die menschliche Arbeitskraft tunlichst einschränkt, veranschaulicht die Abb. 211.

Bei dieser Anlage erfolgt der Warenan- und -abtransport in Spezialsieben auf einer Rollenbahn und der Durchzug durch die Vor- und Glanzbrenne mittels eines besonders gesteuerten Elektrozuges mit Heb- und Senkvorrichtung. Das Ein- und Ausfahren des Beizkorbes erfolgt durch an den Stirnseiten angeordnete Klappen, während des Beizvorgang durch die in der Haube vorhandenen Glasfenster der Schiebetür beobachtet werden kann. Die Beizgase werden durch einen Holzexhaustor abgesaugt. In der Saugrohrleitung und dem zwischengeschalteten Absorptionsturm findet eine Reinigung der Beizgase statt, indem durch die dort eingebauten Strahldüsen eine Zerstäubung des angeschlossenen Druckwassers herbeigeführt wird, das ein teilweises Niederschlagen der nitrosen Gase verursacht. Das Prinzip der Wasserzerstäubung mit zwischengeschaltetem Absorptionsturm wird auch bei Standardausführungen angewendet. In besonderen Fällen findet an Stelle von

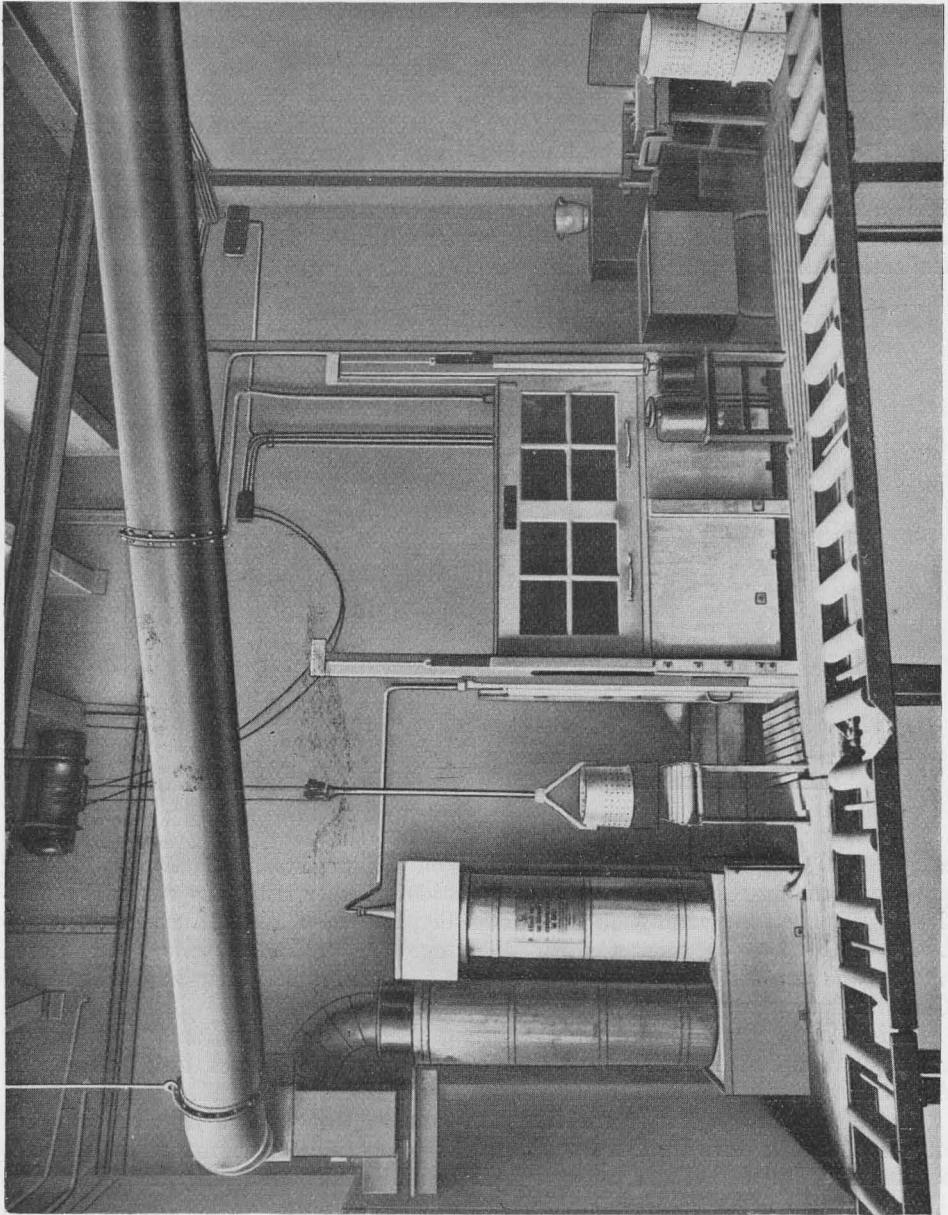


Abb. 211.

Wasser für das Niederschlagen der Gase Lauge Verwendung, die vom Neutralisationsturm einem Vorratsbehälter zufließt und von einer hier angebauten Pumpe im Kreislauf bis zur Sättigung mit Säure diesem wieder zugeführt wird. Zur Vergrößerung der Neutralisationsfläche ist der Turm im Innern mit mehreren Lagen Steinzeugringen ausgefüllt, die den Gasstrom zu einer dauernden Richtungsänderung zwingen und somit in eine innigere Berührung mit der Lauge bringen. Der im Verhältnis zur Ansaugöffnung um ein Mehrfaches größere Querschnitt des Ab-

sorptionsturmes verursacht eine Verringerung der Luftgeschwindigkeit und begünstigt den Neutralisationsvorgang. Gaseintritt und Laugeberieselung erfolgen im Gegenstrom. Die am Turmoberteil austretenden Gase sind soweit gereinigt, daß eine Belästigung der Umgebung nicht stattfindet. Bei kleinen Beisanlagen und unterbrochener Benutzungsdauer kann bei einem verfügbaren Wasserdruck von über 3 atü gegebenenfalls der Exhaustor in Wegfall kommen und der Saugzug nur durch Wasserstrahldüsen erzeugt werden. Der hierbei erzielte Saugzug erreicht im günstigsten Fall jedoch nur einen Gesamtdruck von 5 mm WS, so daß die örtlichen Verhältnisse günstig liegen müssen, wenn eine befriedigende Wirkung erreicht werden soll.

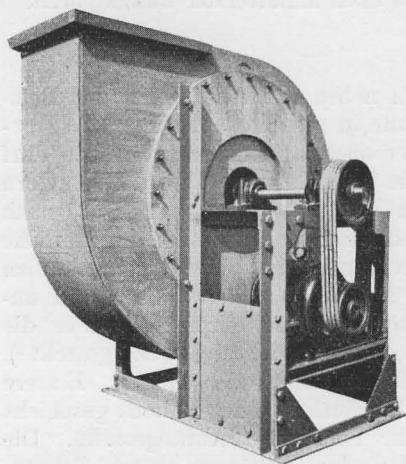


Abb. 212.

Betriebssicherer sind in jedem Fall Exhaustoren, die in Spezialkonstruktion aus besonders geschütztem Holz (Abb. 212), aus Steinzeug oder aus Monel-Metall bestehen.

Als Baustoff für Gelbbrennanlagen wird bei kleineren Einrichtungen im wesentlichen Holz, das, wo es mit Säure und Säuredämpfen in Berührung kommt, mit einer besonderen, säurefesten bituminösen Auskleidung versehen ist, verwendet, während bei größeren Anlagen keramisches Material in Verbindung mit säurefesten Verlegungsprodukten zur Anwendung kommt.

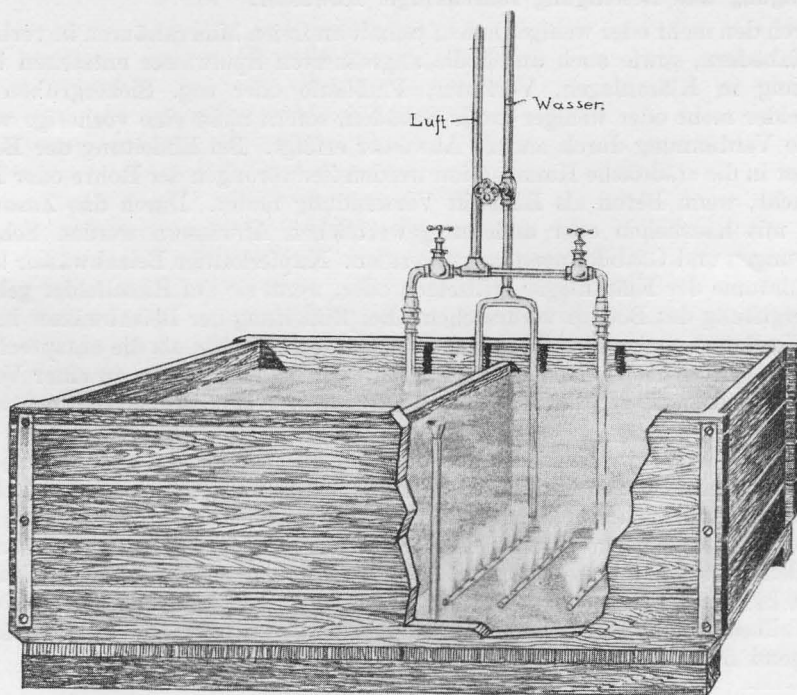


Abb. 213.

↑ "Überlauf.

Bei den geschilderten Anlagen findet auch das Vorspülen der gebeizten Gegenstände unter der Wirkung des Saugzuges statt, so daß ein Verschleppen von Beizgasen in den Arbeitsraum unmöglich ist. Mehrteilige Nachspülbehälter (Abb. 213) gewährleisten eine einwandfreie Beseitigung etwa noch anhaftender Säurespuren.

3. Lagerung und Transport von Säuren.

Säurelagerung und Säuretransport verdienen neben der Absaugung der Beizgase ebenfalls Beachtung. Salpetersäure darf nur in geschlossenen Behältern gelagert und befördert werden. Verschüttete oder ausgelaufene Salpetersäure darf keinesfalls mit Sägemehl, Putzwohle, Asche, Erde u. dgl. beseitigt werden, sondern ist mit viel Wasser wegzuspülen. Im Beizraum ist die Lagerung der Säure nach Möglichkeit zu vermeiden. Es soll nur die für den Betrieb unmittelbar erforderliche Mindestmenge vorhanden sein. Getrennte Säurelager in gut belüftbaren Räumen mit säurefesten Fußböden, welche mit Gefälle zu einem Abfluß führen und unbedingt einen Wasseranschluß aufweisen müssen, sind zu empfehlen. Für die Speicherung werden besondere Behälter und Abfüllvorrichtungen hergestellt¹⁾. Der Transport der Säureballons erfolgt durch Ballonkarren oder Tragen. Erstere werden auch mit Kippvorrichtung hergestellt. Das Entleeren der Ballons geschieht am sichersten durch Heber, Handpumpen oder bockartige Abfüllgestelle. Die Schutzmaßnahmen für das Bedienungspersonal sind zu ergänzen durch Schutzbrillen, Schutzkleidungen, Atemschutzgeräte (Gasmasken) und Belehrungen über auftretende Betriebsgefahren. Durch Warnungs- und Bildtafeln an auffallenden Stellen des Beizraumes soll die mündliche Belehrung unterstützt werden.

4. Reinigung und Beseitigung säurehaltiger Abwässer.

Durch den mehr oder weniger hohen Gehalt an freien Mineralsäuren in verbrauchten Beizbädern, sowie auch durch die angesäuerten Spülwässer entstehen bei der Einleitung in Kläranlagen, Vorfluter, Flußläufe oder sog. Sickergruben sowie Rieselfelder mehr oder weniger große Schäden, sofern nicht eine vorherige weitestgehende Verdünnung durch andere Abwässer erfolgt. Bei Einleitung der Beizereiabwässer in die städtische Kanalisation werden Zerstörungen der Rohre oder Kanäle verursacht, wenn Beton als Baustoff Verwendung findet. Durch das Zusammenreffen mit häuslichen oder anderen gewerblichen Abwässern werden Schlammablagerungen und Gasbildungen hervorgerufen. Kupferhaltige Beizabwässer können die Faulräume der Kläranlagen stillsetzen oder, wenn sie auf Rieselfelder gelangen, eine Vergiftung des Bodens verursachen. Bei Einleitung der Beizabwässer in Flußläufe (Vorfluter) sind gelöste Kupfersalze stärkere Fischgifte als die entsprechenden Eisensalze. Die noch vielfach angewendeten Sickergruben führen zu einer Versäuerung des Grundwassers, die benachbarte Brunnen, Wasserwerke, Bauten usw. gefährdet.

Die Reinigung bzw. Neutralisation der Beizsäuren und Abwässer kann je nach den Betriebsverhältnissen und der anfallenden Menge nach verschiedenen Methoden erfolgen. Bei angereicherten Schwefelsäure-Abfallbeizen ist bei größeren Mengen eine Aufarbeitung zur Rückgewinnung der Säure oder zur Herstellung von Eisensalzen empfehlenswert. Salzsäure-Abfallbeizen können ebenfalls aufgearbeitet werden, doch ist hierbei die Methode wesentlich schwieriger. Die Aufarbeitung angereicherter Abfallbeizen von Kupfer- und Messingbeizbädern erfolgt bei größeren Mengen vorwiegend durch Eindickung und Kristallisation von Kupfervitriol.

¹⁾ Hersteller: Deutsche Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Krauschwitz/Obl.

Neutralisationsgrube

Schnitt A-A

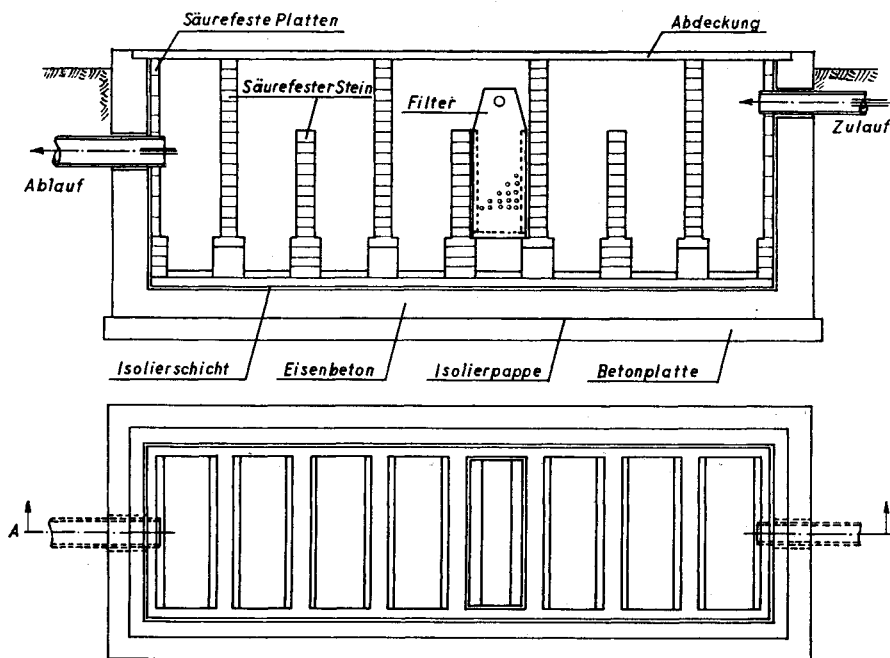


Abb. 214.

Für das Abstumpfen der freien Mineralsäuren in den Spülwässern wird bei schwefelsauren Abwässern in erster Linie Weiß- und Graukalk, bei salz- und salpetersauren Abwässern Kalkstein (Muschelkalk) und anderes Carbonatgestein verwendet.

Letzteres setzt man als vollständig eintauchenden Filterkörper in Gruben ein, die einen Durchlauf des Wassers von oben nach unten haben. Zur schnelleren und festeren Abscheidung der gelösten Eisenverbindungen sind Rührwerke, künstliche Belüftung, Erwärmung und andere Hilfsmittel zu empfehlen. Bei größeren Abwassermengen muß hinter der Neutralisationsgrube ein Absitzbecken für mehrstündigen Aufenthalt der Abwässer angeordnet werden. Kupferhaltige Abwässer von Gelbbrennen läßt man durch mehrfach unterteilte Neutralisationsgruben laufen (Abb. 214). Das Ausfällen (Zementation) erfolgt am billigsten mit Eisen, das in Form von Drehspänen, Blechabfällen usw., in Kästen oder Körbe gefüllt, mit einer großen Oberfläche und möglichst langer Be-

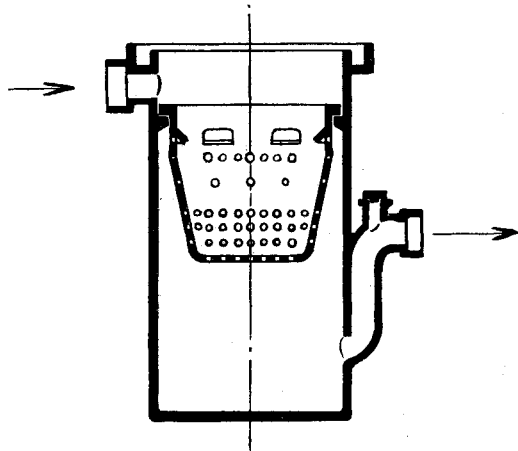


Abb. 215.

rührungsdauer dem Abwasser auszusetzen ist. Das Eisen geht hierbei als Eisensulfat in Lösung. Der zurückbleibende Schlamm enthält 50–70% Kupfer, das unter dem Namen Zementkupfer weiterverarbeitet wird. Auch auf elektrolytischem Wege kann das Kupfer aus Abfallbeizen und Abwässern abgeschieden werden. An Stelle von Neutralisationsgruben werden auch terrassenförmig hintereinander aufgestellte Steinzeuggefäße verwendet, die so gebaut sind, daß die oben einlaufenden Abwässer die unten in den Gefäßen befindlichen Flüssigkeiten herausdrücken und zum Ablauf in das nächste Gefäß bringen. Auch hier wird für das Ausfällen des Kupfers Eisenschrott benutzt. Für kleinere Gelbbrennanlagen kann man auch Wannen mit Scheidewänden, in Anordnung wie bei den Neutralisationsgruben, oder Gullys aus Steinzeug mit herausnehmbarem Siebeinsatz, der mit ungebranntem Kalk gefüllt wird, verwenden (Abb. 215).

VI. Elektrolytisches Beizen.

1. Allgemeiner Überblick.

Die elektrolytischen Verfahren entstanden aus dem Bestreben heraus, den Beizvorgang zu beschleunigen und so die Beizdauer abzukürzen. Die Zunderschicht soll hierbei durch die starke Gasentwicklung oder durch Auflösen des Eisenuntergrundes abgesprengt werden. Auch werden die gleichmäßig arbeitenden elektrolytischen Verfahren, deren Angriff man durch Veränderung der Stromdichte zu regulieren in der Hand hat, dazu benutzt, vor dem Auftragen eines Metalls die blanken, entfetteten Teile aufzurauen oder passive Oberflächen zu aktivieren, auch um durch Metallabtragung eine glänzende Oberfläche zu erhalten¹⁾. Eine Entzunderung dieser feinbearbeiteten Flächen kommt insofern in Betracht, als Flugrost und oxydische Einschlüsse in der Oberfläche nach den Untersuchungen von D. J. MACNAUGHTAN und A. W. HOTHERSALL²⁾ die Ursache von Poren in darauf aufgetragenen Nickelniederschlägen sind.

Sie bilden Ansatzpunkte für die bevorzugte Wasserstoffentwicklung. G. ELSSNER³⁾ konnte an Hand von Mikrofotografien während der Abscheidung des Nickels den Beweis hierfür erbringen (Abb. 216). Die in der Praxis vielfach angewendete Dekapierung der entfetteten Stahlteile in verdünnten Säuren führt nicht in allen Fällen zum Ziel, bringt vor allem bei längerem Beizen die Gefahr, daß die Teile sich dabei mit Wasserstoff beladen und damit die Haftfestigkeit des aufgetragenen Niederschlages stark herabsetzen. Eine Abhilfe und zugleich Verbesserung der Vorbereitung brachte die anodische Desoxydierung der Stahlteile in starker Schwefelsäure, die bei Stromdichten von 10–20 A/dm² das Material nur sehr wenig angreift, dafür aber die oxydischen Verunreinigungen an und aus der Oberfläche restlos entfernt. Die vom Schleifen, Bürsten und Polieren fast spiegelglatte Oberfläche wird dabei mikro-

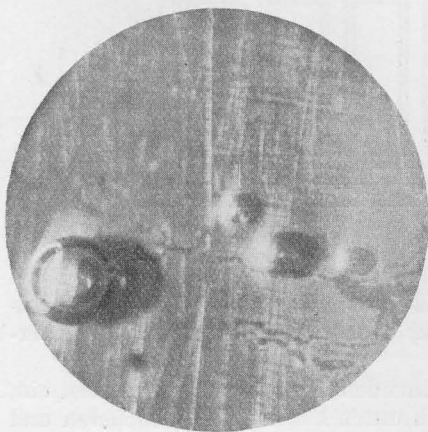


Abb. 216.

¹⁾ Über das elektrolytische Polieren ist im Kapitel „Schleifen und Polieren“ berichtet.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 24 (1928) S. 387/400, 497/509.

³⁾ Oberflächentechn. 8 (1931) S. 257/60.

skopisch fein aufgeraut und somit die Grundlage für eine innige Verankerung des abzuschheidenden Niederschlages mit dem Grundmaterial geschaffen. Dieser Effekt ist an der mattgrauen Farbe des gebeizten Gegenstandes deutlich zu erkennen. Abb. 217 zeigt die vergrößerte Aufnahme einer Stahloberfläche mit einer feinen Oxydeinlagerung, die die oben geschilderten Störungen in der Nickelabscheidung herbeizuführen vermag. Die Querstriche sind feine Haarrisse, wie sie beim Bürsten übrig bleiben und auf Stahl beim technischen Polieren kaum zu entfernen sind. Abb. 218 zeigt die gleiche Materialstelle unter gleicher Vergrößerung nach dem Behandeln im Schwefelsäurebad. Man erkennt deutlich, daß die Oberfläche ein gleichmäßiges, mattes Aussehen angenommen hat und nur noch die Narbe des Oxydflecks zu sehen ist.



Abb. 217.

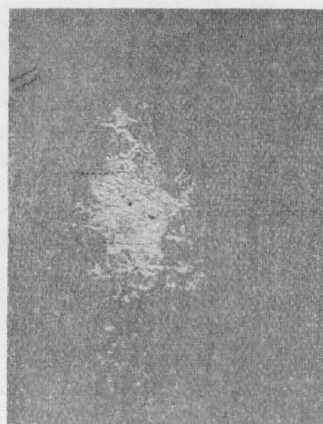


Abb. 218.

Für die Ausnutzung in Drahtgalvanisierungsanlagen erwies sich eine Schwefelsäurelösung mit einem Gehalt von weniger als 250 g/l Schwefelsäure bei Stromdichten von ca. 20 A/dm² am geeignetsten. Der sich bei der Serienbearbeitung von Massenartikeln und längerem Verweilen an der Luft evtl. bildende neue Flugrost kann durch kurzes kathodisches Entfetten in heißen alkalischen Bädern bei kräftigen Stromdichten wieder abgestoßen werden. Die Oberflächenaufräuhung sichert auch bei gehärteten Stahlteilen, z. B. Laufstangen für Schreibmaschinen, gehärteten Ritzeln u. dgl., gute Haftfestigkeit des Nickels und restlos befriedigende Biegefähigkeit bei galvanisierten Stahldrähten und Tiefziehbarkeit von vernickelten Stahlblechen.

Im DRP. 464 709¹⁾ wird eine Umpolung der Ware im elektrolytischen alkalischen Entfettungsbad vorgeschlagen, gegebenenfalls mit periodischer Wiederholung der kathodischen und anodischen Exponierung zur Abspaltung von Walzzunderschichten²⁾. W. A. BURFORD³⁾ empfiehlt eine 45–55proz. Schwefelsäure nicht nur für Schmiedeeisen, Guß und Stahl, sondern auch für Kupferlegierungen. Nach dem Verfahren der Hanson-van Winkle-Munning Co.⁴⁾ folgt auf eine alkalische Entfettung ein elektrolytisches Beizen der Ware als Kathode in einem sauren Bade

¹⁾ Vom 1. 8. 1926; Technische Beratungsstelle G. m. b. H., Bielefeld.

²⁾ Vgl. A. F. HOFFMAN: A. P. 1305213 v. 27. 5. 1919; Madsenell Corp.: A. P. 1562710 v. 24. 11. 1925 (Erf. CH. P. MADSEN).

³⁾ DRP. 451620 v. 7. 10. 1926.

⁴⁾ F. P. 718897 v. 19. 6. 1931.

bei 6–10 A/dm², wodurch sich die schwarzen Oxyde lockern, die dann nach Umschaltung und Exponierung der Gegenstände als Anode bei 15 A/dm² abgehoben werden. G. FUESLIN¹⁾ benutzt für die anodische Beizung einen Elektrolyten, der außer 65–70proz. Schwefelsäure noch einen Zusatz von Natriumpersulfat enthält. CANNING verwendet für die anodische Anätzung von Messing u. dgl. eine Lösung von Ammoncitrat. Anodisches Beizen von Schnellstahl beschrieb R. R. ROGERS²⁾. In einer Lösung von

Ätznatron	115 g/l
Citronensäure	15 g/l

soll schon eine Stromdichte von 2,7 A/dm² genügen, um auch Wolfram und seine Oxyde in Lösung zu bringen, während dies bei der Flußsäurebeize nicht der Fall ist.

Das anodische Beizen hat den Vorteil, keine Brüchigkeit des Materials hervorzurufen. Wenn auch nach D. W. ALEXEJEV und P. PERMINOW³⁾ in völlig reinen Säuren die Brüchigkeit vermieden werden soll, enthalten doch die in der Praxis allgemein verwendeten Säuren technischer Qualität zur Hydridbildung fähige Elemente, wie Arsen, Antimon, Selen, Schwefel usw., die den Eintritt des Wasserstoffes in das Metall begünstigen.

Ein sog. anodisches und kathodisches Wechselverfahren wird von O. UNGERSBÖCK⁴⁾ empfohlen. Hierbei bildet das Werkstück ohne Stromzuführung nur einen Mittelleiter zwischen den zwei Polen einer Gleich- oder Wechselstromquelle. Ein ähnliches Prinzip benutzt auch die Hanson-van Winkle-Munning Co. bei dem im A. P. 2165326⁵⁾ niedergelegten Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Eisen- und Stahlteilen in Durchlaufanlagen.

Bei profilierten Teilen ist die einwandfreie elektrolytische Entzunderung — infolge geringer Tiefenwirkung der Elektrolyte — sehr schwierig, da ja die größte Stromeinwirkung und demnach der größte Angriff an den hervorragenden Punkten, bei einem Zahnrad z. B. an den äußeren Kanten der Zähne, stattfindet.

2. Das Bullard-Dunn-Verfahren.

In den letzten Jahren wurde nach völlig anderen Gesichtspunkten ein elektrolytisches Beizverfahren entwickelt, dem gewisse Mängel der geschilderten Verfahren, das Anätzen bzw. die Beizsprödigkeit, nicht anhaften, das Bullard-Dunn-Verfahren^{6) 7)}.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß das zu reinigende Werkstück in einem säurehaltigen Elektrolyten, dem geringe Mengen von Blei- oder Zinnverbindungen zugesetzt sind, als Kathode geschaltet wird. Durch die am Werkstück entstehende kräftige Wasserstoffentwicklung werden die anhaftenden Verunreinigungen, wie Zunder, Rost, Oxyd usw., abgesprengt und das darunterliegende Grundmaterial freigelegt. An diesen metallisch sauberen Stellen schlägt sich nun sofort eine dünne Blei- bzw. Zinnschicht nieder, die sich dicht und fest mit der Unterlage verbindet und das Material gegen jegliche weitere Beizwirkung schützt. Sobald die erste dünne Blei- bzw. Zinnschicht an einer gereinigten Stelle abgeschieden worden ist, setzt hier die Wasserstoffbildung, infolge der dem Blei bzw. Zinn eigenen hohen

¹⁾ Schwz. P. 133813 v. 13. 6. 1928.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 65 (1934) S. 357/60.

³⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 823/6.

⁴⁾ DRP. 664201 v. 18. 4. 1937; Stahl u. Eisen 54 (1934) S. 137.

⁵⁾ Vom 11. 7. 1939; Erf. Ch. W. YERGER u. G. TODD.

⁶⁾ Bullard Co., Bridgeport: A. P. 1775671 v. 16. 9. 1930; DRP. 558022 v. 25. 3. 1930 (Erf. Th. E. DUNN).

⁷⁾ Alleiniges Lizenzierungsrecht für Europa und Lieferung der Anlagen: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Überspannung, aus, so daß der Strom von dieser Stelle abgelenkt und zu anderen, noch nicht gereinigten Abschnitten des Werkstückes geleitet wird. Der Reinigungsprozeß erstreckt sich also zwangsläufig bis in alle Vertiefungen und Hohlräume, weil durch das Fortschreiten der Reinigung die Konzentrierung des Stromes auf die noch zu beizenden Stellen immer mehr verbessert wird. Selbst bei Abscheidung der Blei- bzw. Zinnschicht in etwas schwammiger Form (bei hohen Stromdichten) liegt trotzdem ein genügender Schutz gegen jegliche weitere Beizwirkung vor, da der zuerst gebildete hauchdünne Überzug homogen und frei von Löchern ist. Es können deshalb die Gegenstände solange im Bad gelassen werden, bis auch die stärksten und schwer zugänglichen Zunderstellen beseitigt sind, ohne daß Anfrassungen und schädliche Beladungen mit Wasserstoff im Grundmaterial auftreten.

Die Verwendung von Blei oder Zinn im Elektrolyten ist also — wie aus der Beschreibung des Verfahrens hervorgeht — der grundlegende und neuartige Gedanke in dem Patent. Bei Mangel an Blei oder Zinn im Elektrolyten würden demnach die gleichen Schwierigkeiten wie in den gewöhnlichen elektrolytischen Beizen entstehen, das heißt, der Strom würde sich nur auf den Punkt des Werkstückes konzentrieren, der blank ist, und hier die bekannte Narbenbildung, sowie eine übermäßig starke Wasserstoffentwicklung verursachen, während die noch verzunderten Stellen so gut wie stromlos bleiben.

Der Blei- oder Zinnüberzug wird durch anodische Nachbehandlung in einem alkalischen „Entmetallisierungsbad“ innerhalb weniger Minuten restlos entfernt. Anderenfalls dient der Überzug bis zur Weiterverarbeitung der Werkstücke als leichter Rostschutz, besonders nach kurzer Tauchung in säurefreies Öl. In einigen Fällen, z. B. bei Maschinenteilen, wirkt die Blei- bzw. Zinnschicht nach erfolgtem Einbau der Teile als gutes Schmiermittel.

3. Durchführung des Verfahrens.

Die Überwachung des Entzunderungsbades ist einfach, da der Elektrolyt innerhalb weiter Grenzen — sowohl der chemischen Zusammensetzung als auch der Stromdichte nach — einwandfrei arbeitet. Die Kontrolle beschränkt sich auf eine Prüfung des Säure- und Metallgehaltes (Blei, Zinn), sowie auf Verunreinigungen aus Eisen. Durch die abgesprengten und in Lösung gegangenen Zunderreste reichert sich der Elektrolyt langsam mit Eisenverbindungen an. Überschreitet der Eisengehalt ca. 45 g/l, so wird eine entsprechende Menge des Elektrolyten herausgenommen und durch Neuansatz ergänzt. Die dreiwertigen Eisensalze sind dem Bade fernzuhalten, da diese die Stromausbeute herabsetzen (Stromverbrauch zur Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen). Aus diesem Grunde werden außer Bleianoden auch silicierte Eisenanoden, sog. „Silidanoden“, benutzt. Auf der Oberfläche dieser Silidanoden bildet sich ein Film, der größtenteils aus Kieselsäure besteht und die Oxydation des Ferrosalzes weitgehend verhindert.

Die Kosten der Entzunderung nach dem Bullard-Dunn-Verfahren sind niedrig und überschreiten z. B. diejenigen der Sandstrahlreinigung nicht. Im allgemeinen rechnet man mit einem Selbstkostenpreis (Strom- und Salzverbrauch) von RM. 0,10 bis RM. 0,15 pro m² Warenfläche; Löhne und sonstige Zuschläge, die hier nicht enthalten sind, richten sich nach den jeweiligen Betriebsverhältnissen. Angaben aus der deutschen Fahrzeugindustrie zufolge wurde bei der Reinigung von Getrieben (132 000 Einzelteile in 25 Arbeitstagen) ein Selbstkostenpreis von RM. 0,005 per Stück ermittelt, während Firmen der Maschinenindustrie in USA. über eine Verringerung der Schleifzeiten um ca. 30% bei gleichzeitiger Einsparung von Arbeitspersonal berichten. Bei Zubehörteilen der Auto- und Motorradindustrie

konnte eine Senkung der Selbstkosten um 50% und mehr gegenüber der bisherigen Sandstrahlreinigung erreicht werden. Es wurden bei Fahrradteilen, wie z. B. Lenkern, Selbstkosten von RM. 0,01 bis RM. 0,02 pro Stück festgestellt.

Da das Bullard-Dunn-Verfahren bei einem richtig geleiteten und überwachten Arbeitsprozeß absolut fehlerfreie Ware liefert, trägt es zu einer wesentlichen Senkung der Fabrikationskosten bei. Voraussetzung hierzu ist natürlich die Verwendung von nur einwandfreiem Grundmaterial, ferner besonders bei ölgehärteten Teilen eine richtig durchgeführte Härtung, da sich sonst die Entzunderungszeiten verlängern und den Arbeitsprozeß verteuern. Der Elektrolytpreis des Entzunderungsbades beträgt nur RM. 3.— bis RM. 4.— pro 100 Liter, da die gewöhnlichen technischen Säuren und Salze verwendbar sind.

Der Gesundheitsschutz des Bedienungspersonales an den Bullard-Dunn-Anlagen bleibt durch Anwendung der üblichen hygienischen Maßnahmen voll gewahrt. Alle Anlagen sind mit absolut sicher wirkenden und genügend starken Absaugevorrichtungen versehen, um schädliche Gase und Dämpfe dem Arbeitsraum fernzuhalten. Schon allein durch diese gefahrlose Verwendung hat deshalb das Bullard-Dunn-Verfahren in verschiedenen großen Werken der Fahrzeugindustrie das Sandstrahlgebläse so gut wie vollständig verdrängt. Die gefürchteten Silikose-Erkrankungen sind hierdurch ausgeschaltet¹⁾. Daß außerdem das Personal durch entsprechende Kleidung, Gummischürzen usw., geschützt ist, sei nur der Ordnung halber noch erwähnt, denn diese Schutzmittel sind in jedem galvanotechnischen Betrieb vorhanden.

4. Anwendungsgebiete.

Dem Bullard-Dunn-Verfahren haben sich zahlreiche Anwendungsgebiete erschlossen, so daß Anlagen in allen Größen in den verschiedenen Industrien aufgestellt und schon seit Jahren in Betrieb sind. Die nachfolgende Aufstellung zeigt die vielseitige Verwendungsmöglichkeit der Bullard-Dunn-Anlagen:

a) **Maschinenbauanstalten und Schmieden.** Die Teile werden hier gewöhnlich nach dem Bearbeiten in der Hitze behandelt, um die inneren Spannungen, welche durch die kalte Bearbeitung verursacht wurden, auszugleichen. Die Heißbehandlung ergibt mehr oder weniger Zunder. Gewöhnliches Beizen würde das Arbeitsstück spröde machen und das Grundmaterial anätzen. Das Bullard-Dunn-Verfahren eignet sich vorzüglich für die Entfernung dieses Zunders und bewirkt Ersparnisse für das nachfolgende Schleifen. Besonders vorteilhaft ist das Verfahren für kleine hochwertige Schmiedestücke, die das Gesenk mit wenig Toleranz verlassen.

b) **Fahrzeug-Industrie.** In dieser Industrie hat sich das Verfahren hauptsächlich zur Entzunderung von öl- und salzgehärteten Teilen eingeführt, die bisher im Sandstrahlgebläse gereinigt wurden. Es sind dies alle Arten von Zahnrädern, ferner Getriebe, Nockenwellen, Achsstangen, Teile von Motorrädern und Dieselmotoren, gehärtete Zylinderteile usw. (Abb. 219 und 220). Die Maßhaltigkeit und Härtetiefe der Werkstücke wird nicht verändert. Wichtig ist noch zu erwähnen, daß durch die Bullard-Dunn-Entzunderung Fehler im Material, z. B. Härterisse, sofort sichtbar werden. In USA. werden Automobil-Stoßstangen ebenfalls nach dem Bullard-Dunn-Verfahren bearbeitet.

c) **Flugzeug-Industrie.** Es kommen ähnliche Teile wie in der Fahrzeugindustrie (siehe oben) zur Entzunderung.

d) **Werkzeug- und Maschinen-Industrie.** Hier ist Präzision der wichtigste Faktor. Die Meßtoleranzen sind meist sehr gering. Falls bei Zahnradübersetzungen nicht

¹⁾ G. KLEBS: Zbl. Gewerbehygiene 25 (1938) S. 62/6.

alle Zunderspuren von den Zähnen entfernt werden, lockert sich der Zunder nach und nach, vermischt sich mit dem Öl und verursacht hohen Verschleiß.

e) **Kugel- und Rollenlager.** Zur Entzunderung kommen Konen, Käfigringe und sonstige Lagerteile.

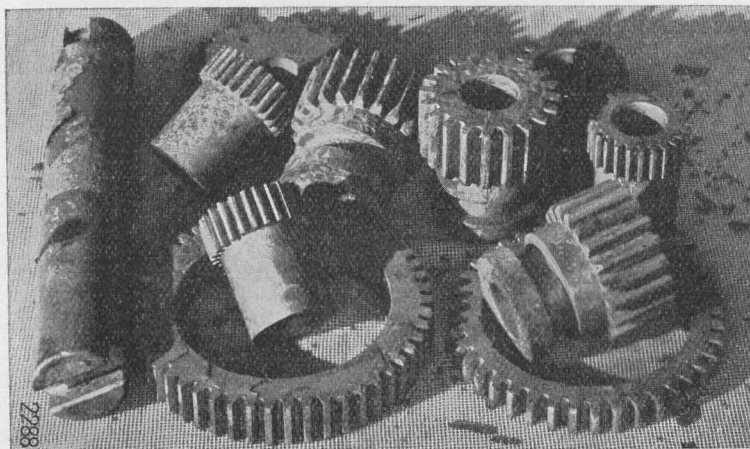


Abb. 219.



Abb. 220.

f) **Heißverzinnung, Heißverbleiung und Heißverzinkung.** Falls Gegenstände z. B. feuerverzinkt werden sollen, werden sie zunächst im Bullard-Dunn-Verfahren entzundert, wobei die dünne Zinnschutzschicht auf den Teilen gelassen wird. Anschließend wird in ein Flußmittel getaucht und dann feuerverzinkt.

g) **Nichtrostende Stähle** (Nickel-Chromstähle, Chrom-Molybdänstähle usw.). Die Entzunderung dieser Stähle gelingt einwandfrei, so daß auch hier das Verfahren angewendet wird.

h) **Radioindustrie.** Die Entfernung der Zunderschicht von stark empfindlichen Teilen, wie z. B. den Metallspulen in Radoröhren usw., erfordert eine sehr vorsichtige Behandlung ohne mechanische Nacharbeit.

i) **Gummiwaren-Industrie.** Die Reinigung von gebrauchten und mit zähen Gummiresten behafteten Gußeisen- bzw. Stahlformen ist äußerst langwierig und umständlich. Beizen dürfen hierzu nicht verwendet werden, da sonst die feinen

Konturen der Formen zerstört würden, während beim Sandstrahlen die Oberfläche sehr schnell rauh wird und dann die Pressung leidet. Ein Ablösen der Gummireste mit Laugen, organischen Lösungsmitteln usw. führt ebenfalls nicht zum Ziel. Das Bullard-Dunn-Verfahren brachte, in Verbindung mit einer besonderen elektrolytischen Entfettungsmethode, die Lösung dieses Problems für viele Arten von Gummiformen. Ein weiterer Vorteil ergab sich noch bei der Lagerung von gereinigten Formen, wenn der Blei- bzw. Zinnüberzug nicht entfernt wurde. Der hauchdünne Metallüberzug stellt für die weitere Lagerung einen genügenden Rostschutz dar.

j) **Glasindustrie.** Für viele Arten der Stahlformen — evtl. unter Verwendung besonderer Innenanoden — kommt das Bullard-Dunn-Verfahren in Frage.

5. Ausstattung der Anlagen.

Die Bullard-Dunn-Anlagen lehnen sich in ihrer Ausführung eng an die üblichen galvanischen

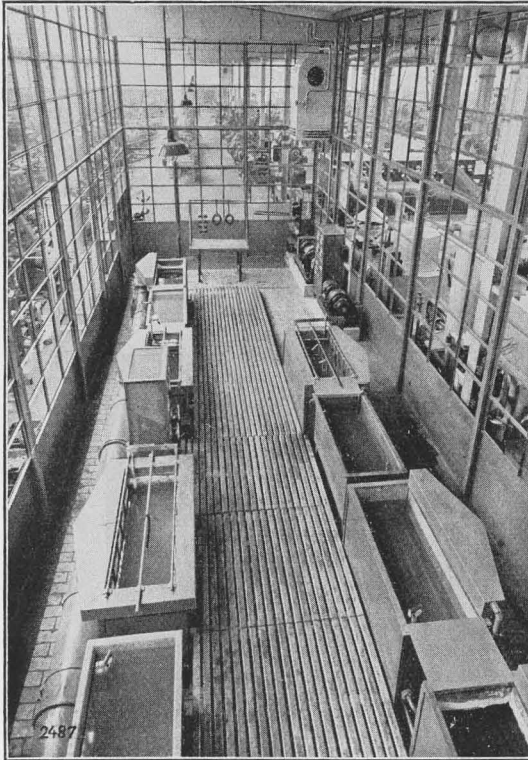


Abb. 221.

Einrichtungen an. Eine normale Bullard-Dunn-Anlage besteht aus folgenden Einheiten (Abb. 221):

1. Stromquelle für 6–8 V und komplette Maschinen-Schalttafel.
2. Elektrolytisches Entfettungsbad.
3. Bullard-Dunn-Entzunderungsbad,
4. Elektrolytisches Entmetallisierungsbad.

Sämtliche drei Bäder sind mit Schalttafeln und Instrumenten versehen; außerdem besitzen sie Heizschlangen und Absaugevorrichtungen. Bei größeren Anlagen erhält das Entmetallisierungsbad ein Maschinenaggregat allein, während ein zweites Aggregat zur Speisung des Entfettungs- und Entzunderungsbades dient.

Zur Aufhängung der Gegenstände werden Haken aus Eisendraht benutzt. Bei Serienfabrikation erfolgt die Beschickung an sog. „Bäumen“ oder Gestellen aus Flacheisen (Abb. 222).

Massenartikel kommen in Siebkörben (Abb. 223) zur Entzunderung, jedoch ist die Bearbeitung durch Einzelaufhängung vorzuziehen, da die Körbe selbst den Strom stark abschirmen.

Die zu entzundernden Werkstücke kommen zunächst für 1–3 Minuten in das elektrolytische Entfettungsbad (Stromdichte 3–5 A/dm²; Spannung 5–8 V; Badtemperatur ca. 80°).

Eine Vorentfettung in Benzin oder Trichloräthylen ist nur dann notwendig, wenn die Teile stark verschmiert oder ölgelärtet sind. Es schließt sich hierauf die

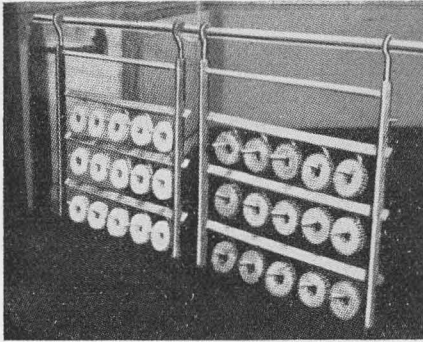


Abb. 222.

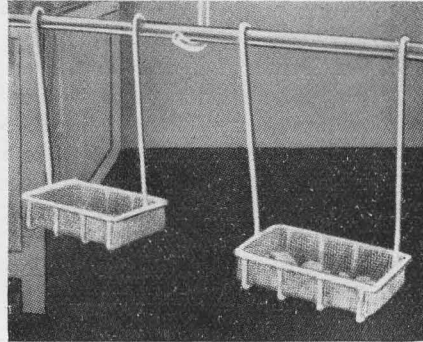


Abb. 223.

eigentliche Entzunderung für 2–30 Minuten an (Stromdichte 4–7,5 A/dm²; Spannung 5–6 V; Badtemperatur 65–80°). Nach Beendigung der Entzunderung erfolgt dann die anodische Ablösung des Blei- bzw. Zinnüberzuges im alkalischen Entmetallisierungsbad (Expositionszeit 2–3 Minuten; Stromdichte 3–5 A/dm²; Spannung 5–8 V; Badtemperatur ca. 80°). In Sonderfällen — besonders bei gehärteten Teilen — muß das sog. Wechselverfahren angewendet werden, d. h., die Werkstücke müssen nach erfolgter Entmetallisierung nochmals das Entzunderungsbad durchlaufen.

Die entmetallisierten Werkstücke haben normalerweise ein hellgraues und gleichmäßiges Aussehen, während gehärtete Teile und auch nichtrostende Stahllegierungen häufig einen dunkelgrauen Anlauf zeigen.

6. Die besonderen Vorteile des Bullard-Dunn-Verfahrens.

1. Das Bullard-Dunn-Verfahren gewährleistet vollkommene Entzunderung, Entrostung usw. aller Oberflächen einschließlich Vertiefungen, Poren und Hohlräume.
2. Die Abmessungen des Werkstückes erfahren keinerlei Veränderung, selbst bei beliebig langer Behandlungsdauer. Die Präzision des Werkstückes bleibt vollkommen erhalten, Toleranzen sind nicht erforderlich.
3. Beizsprödigkeit oder Beizbrüchigkeit infolge übermäßiger Wasserstoffaufnahme kann nicht eintreten, infolgedessen auch keine schädliche Beeinflussung der Oberfläche und des Metallkernes.
4. Infolge des schützenden Metallniederschlags findet keinerlei Anätzung der metallischen Oberfläche statt, weshalb auch bei im Einsatz gehärteten Teilen die Härtetiefe unverändert bleibt.

5. Die Arbeitsweise des Bullard-Dunn-Verfahrens ist einfach und die Kontrolle sämtlicher hierbei zu berücksichtigenden Faktoren leicht.
6. Die Schutzschicht (Blei oder Zinn in Verbindung mit einer Tauchung in Leichtöl) verleiht den nach dem Bullard-Dunn-Verfahren gereinigten Teilen bis zur Weiterverarbeitung guten Korrosionsschutz. Bei anschließender mechanischer Bearbeitung des Werkstückes läßt sich die Metallschutzschicht leicht mit abschleifen, sie kann aber auch elektrolytisch schnell und sicher entfernt werden.
7. In vielen Fällen, z. B. bei Getrieben, Zahnrädern usw., wirkt die Blei- oder Zinnschutzschicht als Schmiermittel und gleichzeitig porenfüllend.
8. Die Bullard-Dunn-Reinigung bietet die beste Gewähr für Erzielung vollkommen metallisch reiner Oberflächen zum Zwecke nachträglicher Galvanisierung und begünstigt infolgedessen die Haftfestigkeit der Veredlungsschichten.
9. Das Bullard-Dunn-Verfahren erhöht die Lebensdauer hochwertiger Getriebe, Zahnräder usw., weil infolge restloser Reinigung sich später keine Zunder-, Oxydteilchen o. dgl. ablösen und zusammen mit dem Schmieröl keine Schleifwirkung entwickeln können. Die starke Schleifwirkung solcher harter Zunder- oder Oxydteilchen ist bekannt.
10. Infolge vollkommener Reinigung durch das Bullard-Dunn-Verfahren sind Materialfehler, z. B. Risse auf Schmiedestücken, Härterisse usw., sofort sichtbar, so daß die Kontrolle erleichtert wird.
11. Nachträgliche Schleifarbeit wird gegenüber dem Sandstrahlen verringert.

VII. Elektrolytisches Ätzen.

Diese Methode unterscheidet sich von der rein chemischen Ätzung dadurch, daß Bäder verwendet werden, die an und für sich nicht oder nur schwach auf die betreffenden Metalle einwirken und erst durch die Mitarbeit des elektrischen Stromes dazu gebracht werden. Es handelt sich zumeist um die Tieflegung gewisser Partien der Oberfläche, während andere durch geeignete Lacke abgedeckte Zonen von der Ätzung ausgenommen werden. Die Gegenstände, z. B. Druckplatten, werden als Anoden einer Anzahl gleichartiger Kathoden in dem Bade gegenüber gehängt und so lange exponiert, bis die Ätzung tief genug ist.

Die von einem bestimmten Strom aufgelöste Metallmenge entspricht auch hier dem FARADAYSchen Gesetz. Durch die galvanische Ätzung wird eine schärfere und feinere Abtragung, z. B. bei Linien und Schriftzeichen, angestrebt. Da letztere bei den profilierten Oberflächen nicht berechnet werden kann und sich diese vor allem durch die Ätzung stetig vergrößern, muß nach der Badspannung gearbeitet werden. Die Ätzgeschwindigkeit ist von der Stromdichte abhängig. Fehlerhafte Anätzungen infolge Durchbrechung der Deckschichten sind an einem Anwachsen der Stromstärke bei gleicher Badspannung zu erkennen. Die letztere muß selbstverständlich dem betreffenden Metall angepaßt werden. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß während des Ätzens keinerlei Dämpfe auftreten, die die Arbeiter gefährden könnten. Eine Abhandlung über die historische Entwicklung des elektrolytischen Ätzverfahrens brachte W. GAMBLE¹⁾. Auf deutscher Seite sind hervorzuheben die Arbeiten von J. RIEDER, H. STRECKER und CARL.

Als weitere Vorteile des elektrolytischen Ätzverfahrens sind zu erwähnen

1. Materialersparnis;
2. Abkürzung der Arbeitszeit;

¹⁾ Reproduktion (1931) S. 97/100.

3. evtl. Rückgewinnung des abgelösten Metalls durch gleichzeitige Abscheidung an der Kathode;
4. sofortige Unterbindung der Ätzwirkung bei Stromunterbrechung.

Als Ätzbäder dienen verdünnte Salz- und Säurelösungen¹⁾, z. B.

für Kupfer: Kupfervitriollösung;

für Zink: Zinkvitriol- oder Zinkchloridlösung;

für Stahl: Eisenvitriol- oder Salmiaklösung.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Durchführung dieses Verfahrens ist die Entfernung der an Metall gesättigten Lösung und der festen Lösungsprodukte oder schlammigen Rückstände aus der Nähe der Anoden. Einen Weg zur Meisterung dieses Problems zeigten G. F. JOHNSTON und E. G. SCHWUCHOW²⁾. V. GUSSEFF³⁾ erfand ein Ätzwerkzeug, das zur gleichzeitigen Zuführung und Ableitung der Badflüssigkeit dient. E. G. HARTEL⁴⁾ beschrieb eine moderne Ätzmaschine, deren besondere Konstruktion eine Egalisierung des Angriffs auf die zu ätzende Metalloberfläche bewirken soll. Die deutschen Patente von J. RIEDER⁵⁾ beziehen sich auf spezielle Ätzmethode und Abdeckmittel zur Erzeugung von Musterungen auf Metalloberflächen, z. B. zur Damasizierung. Es ist verständlich, daß sowohl die für drucktechnische Zwecke angewendeten Ätzmethode als auch diejenigen für fertige Artikel eine besondere Einarbeitung erfordern und auf Einzelheiten an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden kann⁶⁾.

Zum Schluß sei noch kurz auf die Anwendung des anodischen Ätzens für mikroskopische Schleife hingewiesen, das sich besonders dort eignet, wo durch gleichzeitiges Auftreten mehrerer Metalle nebeneinander die rein chemische Anätzung durch Elementbildung erschwert wird.

2. Das Schleifen und Polieren in der Galvanotechnik.

I. Einführung.

1. Die Bedeutung des Schleif- und Polierprozesses für die galvanische Oberflächenveredlung.

Fast ebenso wichtig wie die Erzielung festhaftender, dichter und korrosionsschützender Überzüge in der Galvanotechnik ist die Vorbehandlung des Grundmetalles durch Schleifen und Polieren. Wenn auch in wenigen Fällen, z. B. bei der Verzinkung oder Vercadmung, der galvanische Überzug direkt auf die metallreine, fett- und oxydfreie Oberfläche aufgetragen wird, so ist es in der Mehrzahl aller Fälle notwendig, der Galvanisierung ein sorgfältiges Schleifen und Polieren des Grundmetalles vorausgehen zu lassen. Diese Forderung gilt auch für die Anwendung der Glanznickel-, Glanzzink-, Glanzcadmiumbäder usw., also solcher Bäder, die an und für sich infolge ihrer besonderen Zusammensetzung glänzende oder halbgänzende Niederschläge erzeugen, deren Glanz aber unbedingt abhängig von dem Glanz des Grundmetalles ist. Man soll auch nicht glauben, daß man durch einen besonders

¹⁾ G. BUCHNER: Das Ätzen (SV.) S. 49.

²⁾ DRP. 384286 v. 24. 9. 1921.

³⁾ DRP. 565765 v. 20. 3. 1929; vgl. auch Crosse & Blackwell Ltd., London: DRP. 683056 v. 21. 10. 1937.

⁴⁾ A. P. 2142512 v. 3. 1. 1939.

⁵⁾ DRP. 337197 v. 6. 12. 1919; DRP. 457333 v. 15. 8. 1926; DRP. 573434 v. 3. 12. 1930; DRP. 580816 v. 30. 12. 1931.

⁶⁾ Vgl. hierzu J. RIEDER: Werkstattstechnik 29 (1935) S. 347/8; O. H. KRAUSE: Neue Wege der Kartenherstellung im Reichsamt für Landesaufnahme. (SV.)

starken, elektrolytischen Metallniederschlag vorhandene Poren, Risse oder Unebenheiten des Grundmetalles überdecken kann, wie dies z. B. bei der feuerflüssigen Verzinkung, Verzinnung oder Verbleiung möglich ist.

Wie früher schon ausgeführt, ist der galvanische Metallniederschlag das getreue Abbild seiner Unterlage und wird deshalb alle vorhandenen Poren, Unebenheiten und Risse des Grundmetalles wiedergeben, ja in den meisten Fällen dem unbewaffneten Auge noch deutlicher sichtbar machen, eine Eigenschaft, die bekanntlich den galvanischen Niederschlagsprozeß zur Prüfung der Materialbeschaffenheit von Rohren geeignet gemacht hat.

Man ist deshalb in der Galvanotechnik in den meisten Fällen gezwungen, eine Glättung der Metalloberfläche vorzunehmen, um die gewünschte hoch- oder mattglänzende Oberfläche nach dem Galvanisieren zu erhalten. Jedoch nicht nur für das Äußere, sondern auch für den Korrosionsschutz ist dieser Glättungsprozeß außerordentlich wichtig. Bekanntlich leisten polierte Metalle einen um ein Vielfaches höheren Widerstand gegen korrodierende Einflüsse wie unpolierte Metalle. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Tatsache, daß die Lage der Kristalle an der Metalloberfläche nicht das Ideal eines Gitters ist, sondern weitgehend deformiert und zerklüftet ist. Da die Korrosion vorzugsweise an den Ecken und Kanten der Einzelkristallite, also den aktivsten Stellen, einsetzt, so ergibt sich hieraus die Wichtigkeit dieses Glättungsprozesses durch Schleifen und Polieren, durch den diese Korrosionszentren zum größten Teil entfernt und der Korrosionswiderstand weitgehend erhöht wird.

2. Allgemeines über das Schleifen und Polieren der Metalle.

Wie bereits erwähnt, ist das Schleifen und Polieren gleichbedeutend mit einer Glättung der Oberfläche, so daß beide Prozesse sich nicht grundsätzlich voneinander unterscheiden.

Im Gegensatz zu der Maschinenindustrie erfolgt in der Galvanotechnik das Schleifen der Metalle, von Ausnahmefällen abgesehen, nicht auf nassem, sondern auf trockenem Wege, unter Verwendung von belederten Scheiben aus Holz, Preßkork, Filz u. dgl., die an ihrer Schleiffläche mit Schmirgel beleimt sind. Je nach der Oberflächenbeschaffenheit des zu bearbeitenden Metalles wählt man die Schleifgeschwindigkeit dieser Scheiben. Je gröber das Korn des abzuschleifenden Metalles ist, um so härter soll die verwendete Scheibe sein, mit der die Metalloberfläche bearbeitet wird. Ebenso wird man die Schleifgeschwindigkeit der Scheiben um so niedriger halten, je gröber das Korn des zur Bearbeitung dienenden Schleifmittels ist¹⁾. Aus der Praxis haben sich folgende Laufgeschwindigkeiten der Schleifscheiben zum Grobschleifen oder Feuern, ebenso wie zum Feinschleifen als vorteilhaft erwiesen:

Für Eisen, Stahl, Nickel, Neusilber	20 m/s
„ Messing, Kupfer, Bronze, Tombak, Silber	16 „
„ Zink, Zinn, Blei, Aluminium und Legierungen dieser Metalle	12–14 „

Das Polieren erfolgt meistens an sog. Schwabbelscheiben, d. h. losen Blättern aus Köper, Nessel, Tuch, Barchent, Seide und ähnlichen Textilien, die mittels Flanschen oder durch Vernähen zu einer Scheibe zusammengefügt werden.

In einzelnen Fällen dienen zum Polieren, besonders der Edelmetalle, Scheiben aus sämisch gegerbtem Leder, Wollfasern, Fein- oder Samtfilz. Man kann aber auch diesen Glättungsprozeß mit Poliersteinen oder Blutsteinen, wie später noch ausgeführt wird, vornehmen, wobei die Metalloberfläche dicht gedrückt wird und

¹⁾ B. KLEINSCHMIDT: Schleif- und Poliertechnik (SV.) Bd. 2, S. 85/6.

gleichzeitig Metallglanz annimmt. Letztere Bearbeitungsart erfolgt meistens von Hand und ist nur bei Gold und Silber, seltener bei anderen Metallen, wie z. B. Nickel, üblich.

Zum Hochglanzpolieren werden im allgemeinen folgende Poliergeschwindigkeiten benutzt:

Für Eisen, Stahl, Nickel, Neusilber, Chrom	35–38 m/s
„ Messing, Kupfer, Bronze, Tombak, Silber	25 „
„ Zink, Zinn, Blei, Aluminium und Legierungen dieser Metalle	20 „

Dementsprechend ergeben sich für die verschiedenen Scheibendurchmesser ungefähr folgende Umdrehungszahlen für die Polierscheiben:

Für Durchmesser der Polierscheibe von .	200	250	300	350	400 mm
			U/min		
Zum Polieren von:					
Eisen, Stahl, Nickel, Neusilber, Chrom	2850	2300	1880	1620	1440
Messing, Kupfer, Bronze, Tombak,					
Silber	2400	1900	1590	1360	1190
Zink, Zinn, Blei, Aluminium und Legie-					
rungen dieser Metalle	1900	1530	1260	1090	960



Abb. 224.

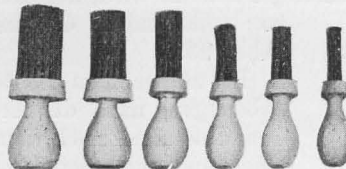


Abb. 225.

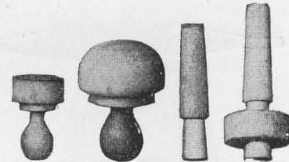


Abb. 226.

Im allgemeinen erfolgt der Glättungsprozeß vor dem Galvanisieren in drei Stufen

- a) dem Grobschleifen oder Feuern,
- b) dem Feinschleifen oder Vorpolieren,
- c) dem eigentlichen Hochglanzpolieren.

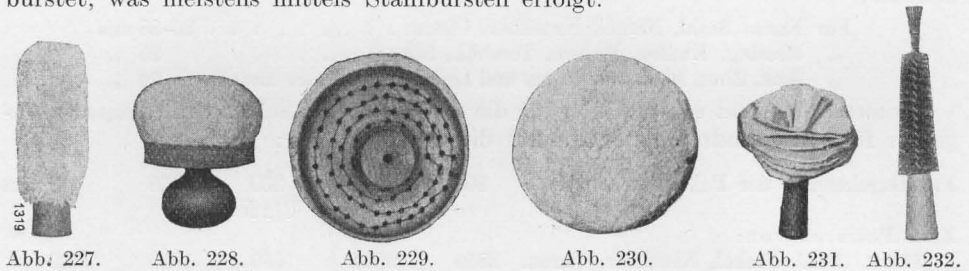
Ein Mittelding hierbei ist die Bearbeitung der Metalloberfläche an Bürstenscheiben, die meist nach dem Feinschleifen oder Vorpolieren erfolgt und hierbei die noch verbliebenen feinen Schleifrisse entfernt. In vielen Fällen, z. B. bei der Vernicklung, begnügt man sich mit dem Grob- und Feinschleifen und zusätzlichem Bürsten, da es vorteilhafter und billiger ist, die vernickelte Oberfläche auf Hochglanz zu polieren, als Eisen und Stahl auf den gleichen Glanz zu bringen.

Zum Schleifen hohler Gegenstände, wie von Bechern oder Kannen, bedient man sich kleiner Schleifbürsten, die meistens auf den konischen Gewindedorn der Schleifmaschinenwelle aufgeschraubt werden. Diese Schleifbürsten haben entweder einen runden oder eckigen Kopf, je nachdem man den planen Boden eines Gefäßes oder aber, z. B. bei Bechern und Kelchen, auch runde Vertiefungen des Bodens damit bearbeiten will. Sie werden aus Schleiffiber oder Borsten hergestellt (Abb. 224 und 225).

Zum Polieren ebenso wie zum Feinschleifen solcher Hohlkörper werden aber auch Scheiben mit Filzbezug, sog. Schleif- und Polierkegel (Abb. 226) oder mit Wollfaserbezug (Abb. 227 bis 230), in verschiedenen Formen und Größen, den Formen der zu bearbeitenden Gegenstände angepaßt, in den Handel gebracht. Schließlich werden auch kleine Schwabbelscheiben für die Innenpolierung verwendet (Abb. 231), die an den konischen Gewindedornen der Schleifwellen angebracht werden.

Zum Polieren der Innenseite von Ringen bedient man sich der sog. Fingerringbürsten, die Abb. 232 zeigt.

Gußeiserne Teile mit profilierter Oberfläche, z. B. Ofenguß, werden nur an der hervorragenden Oberfläche und an den Kanten geschliffen und hierauf blank gebürstet, was meistens mittels Stahlbürsten erfolgt.



Für gleichartig gedrehte Gegenstände, wenn sie in größerer Anzahl zu schleifen sind, lohnt es sich, die Schleifscheiben der Form der Gegenstände anpassend zu fassonieren. Dies geschieht mit einem sog. Fassonmesser, das die Schleiffläche der Scheibe, die nachher mit Schmirgel beleimt wird, auf der Drehbank der Form des zu schleifenden Gegenstandes gemäß abdreht (Abb. 233).

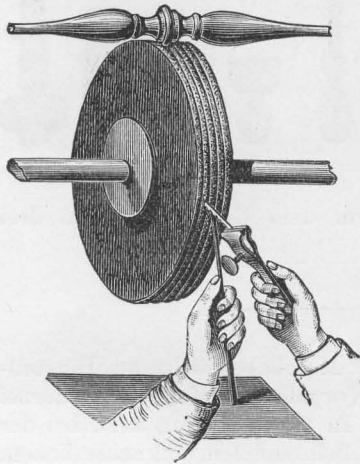


Abb. 233.

Im allgemeinen richtet sich der zu wählende Arbeitsgang nach der Art und Beschaffenheit des Grundmetalles, nach dem jeweilig verlangten Aussehen und nach den Kosten, die man für die Bearbeitung eines bestimmten Artikels aufwenden kann.

Man soll aber nicht aus Ersparnisgründen versuchen, gröbere Unebenheiten, Schleifrisse u. dgl. durch Bearbeitung an weichen Polierscheiben zu entfernen und direkt auf Hochglanz zu polieren.

Man muß vielmehr, wie schon erwähnt, schrittweise vorgehen, indem man z. B. bei grob gefeilten Gußteilen zunächst an einer massiven Schmirgelscheibe oder einer sog. Feuerscheibe schleift, alsdann zu Leder- oder Filzscheiben übergeht, die mit grobem oder feinem Schmirgel beleimt sind,

bis man schließlich zur Entfernung der Schleifrisse an Zirkularbürsten bürstet und an der Schwabbelzscheibe auf Hochglanz poliert.

Im einzelnen erfolgt die Bearbeitung der verschiedenen Metallteile nach den in den folgenden Abschnitten gegebenen Richtlinien.

3. Das Schleifen und Polieren von Eisen- und Stahlteilen.

Eisen- und Stahlteile werden zweckmäßig an einer mit Leder überzogenen und mit Feuerschmirgel (Körnerschmirgel Nr. 80) beleimten Holzscheibe, die auf die Welle der Schleifmaschine oder des Schleifmotors — zentrisch laufend — aufgeschraubt ist, geschliffen. Dieser erste Schliff erfolgt trocken, d. h. ohne Anwendung von Öl. Sind die Flächen gleichmäßig an einer derartigen Feuerscheibe bearbeitet, so beginnt das Schleifen an Filzscheiben, die in ihrem Umfang mit Schmirgel verschiedenen Feinheitsgrades beleimt sind. Meist beginnt man dieses Fein-

schleifen an Scheiben, die mit Schmirgel Nr. 00 (geschlammter Schmirgel Nr. 00) beleimt sind, wobei man die Schleiffläche durch Andrücken von Talgbriketts gut fettig hält. Auf dieser Scheibe wird das Schleifen solange fortgesetzt, bis aus der bearbeiteten Fläche alle Schleifrisse, die von der Feuerscheibe herrühren, entfernt sind. Nun wird der Gegenstand auf der Bürstenscheibe mit Schmirgel Nr. 00 oder besser Nr. 0000 und Öl gebürstet, um die von der vorhergehenden Bearbeitung noch vorhandenen feinen Schleifrisse zu beseitigen. Man rührt zu diesem Zwecke Stearinöl oder auch Abfallöl mit Schmirgel zu einem dünnen Brei an, den man mittels eines Pinsels auf den Umfang der rotierenden Bürstenscheibe aufträgt. An Stelle eines Breies von Schmirgel und Öl oder in Verbindung damit, kann vorteilhaft auch Schmirgelpaste Nr. 0000 benutzt werden. Zum Bürsten dienen Zirkularfaser- oder Borstenbürsten. Meist werden die an der Bürstenscheibe behandelten Teile nach dem Entfetten direkt vernickelt und alsdann an Schwabbelscheiben aus Nessel oder Tuch unter Verwendung einer Hochglanzpolierpaste auf Hochglanz poliert. Man kann jedoch auch den gebürsteten Artikel auf Hochglanz polieren, zu welchem Zwecke man meistens Feinfilzscheiben und Hochglanzmasse verwendet.

Haben die Gegenstände einen vertieften Hintergrund, der sich der Einwirkung der Schleifscheibe entzieht, der aber auch eine schöne weiße Vernicklung zeigen soll, so ist vor dem Schleifen der hervorragenden oder glatten Kanten wie folgt zu verfahren: Man bringt die Gegenstände 15–30 Minuten in verdünnte Schwefelsäure (1 : 10), taucht sie in heißes Wasser, bis sie dessen Temperatur angenommen haben, und trocknet mit Hartholzspänen ab. Nun kratzt man den Hintergrund tüchtig mit Zirkular-Stahldrahtbürsten (ca. 200 mm Durchmesser; Stahldraht, gestreckt, 0,20 mm Stärke), um so eine rein metallische Fläche zu erhalten. Dieses Bürsten erfolgt trocken, ohne Fett oder Öl. Nach dieser Behandlung an der Kratzbürste werden die Teile, die geschliffen werden sollen, der oben erwähnten Behandlung unterworfen. Beim Bürsten mit der Zirkularbürstenscheibe trägt man Sorge, daß der Hintergrund an allen Stellen tüchtig bearbeitet wird und einen metallischen Glanz annimmt.

Hat man kleine, runde, innen ovale oder sonst schlecht zugängliche Flächen zu schleifen, auf die die großen Schmirgelscheiben nicht einwirken können, so beleimt man kleine, runde Walroßlederscheiben von 3–20 cm Durchmesser mit Schmirgel der verschiedenen Körnungen, steckt diese auf die mit Holzgewinde versehene Spitzenspindel der Poliermaschine oder des Poliermotors und bearbeitet damit diese Flächen. Da die kleinen Scheiben entsprechend geringere Laufgeschwindigkeit haben, dauert das Schleifen mit denselben ungleich länger.

4. Die Bearbeitung von Messinggegenständen.

Rohe Messinggegenstände werden nur auf Scheiben geschliffen, die mit feinem Schmirgel beleimt sind, und zwar nie auf neu beleimten, sondern auf Scheiben, die auf Eisen nicht mehr greifen.

Dem Schleifen folgt das Bürsten auf der Bürstenscheibe und schließlich das Polieren auf der Filzscheibe mit einer Hochglanzpoliermasse. Vorteilhaft verwendet man auch statt der Filzscheibe eine Lappenscheibe (Schwabbelscheibe), wie sie fertig geschnitten und auch genäht bezogen werden können.

Glatte Artikel aus Messingblech und Zink werden nur an Filz- oder Schwabbelscheiben mittels Tripelpoliermasse¹⁾ vorpoliert.

Das Hochglanzpolieren nach dem Galvanisieren erfolgt auf Scheiben aus Nessel, Tuch, oder an Feinfilzscheiben, mit Hochglanzpasten²⁾.

¹⁾ Z. B. LPW-Vorpoliermassen ATF, ATQ, BR.

²⁾ Z. B. LPW-Hochglanzmassen P I, P II, P III.

5. Die Bearbeitung der Leichtmetalle und ihrer Legierungen.

Die Polierfähigkeit der Leichtmetalle hängt außerordentlich von der Zusammensetzung der vorliegenden Legierungen ab.

Während Reinaluminium beim Schleifen und Polieren leicht „schmiert“, besitzen die Legierungen der Gattung Al-Mg und Al-Mg-Si eine sehr große Polierfähigkeit. Hierzu gehören die Legierungen der Pantalreihe (Pantal mit 5% Si, 0,6% Mg und 0,7% Mn), die nach dem Polieren ein nickel- bzw. chromähnliches Aussehen annehmen und gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen.

Zum Naß- und Trockenschleifen verwendet man neben massiven Scheiben aus Siliciumcarbid mit elastischer Bindung (Gummi oder Kunstharz) auch keramisch gebundene Scheiben¹⁾.

Besondere Schwierigkeiten beim Polieren bereiten die neuerdings in Aufnahme gekommenen aufgespritzten Überzüge von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wie z. B. Hydronalium. Wegen der körnigen Oberflächenbeschaffenheit muß ein großer Teil (bis zu 50%) des aufgespritzten Metallüberzuges abgeschliffen werden, bevor man mit Schwabbeln und Hochglanzmasse das Hochglanzpolieren vornehmen kann. Zum Feinschleifen solcher aufgespritzter Aluminiumlegierungen haben sich enggenähte Nesselscheiben, die an der Schleifscheibe mit Schmirgel beleimt sind, besser als Filzscheiben bewährt.

Je nach der Oberflächenbeschaffenheit werden Aluminium und Aluminiumlegierungen zunächst geschliffen, dann vorpoliert und anschließend hochglanzpoliert. Glatte Flächen, z. B. gewalztes oder glattgezogenes Material, können sofort auf Hochglanz poliert werden. Der Schleif- und Polierprozeß gliedert sich im allgemeinen in fünf Arbeitsgänge:

1. Trockenschleifen mit einer braunen Filzscheibe, mit Schmirgel Nr. 140 beleimt.
2. Feinschleifen mit einer mit Schmirgel Nr. 0000 beleimten weißen Filzscheibe unter Verwendung von Maschinenöl, Talgbriketts und Schmirgel 000.
3. Vorpolieren an einer genähten Nesselscheibe unter Verwendung von Tripel-Poliermasse.
4. Hochglanzpolieren an einer genähten Nesselscheibe unter Verwendung von weißer Hochglanzmasse.
5. Nachglänzen (sog. Abstauben) der polierten Teile an einer losen Nesselscheibe unter Verwendung von Wiener Kalk.

Weitere Angaben über das Schleifen und Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen macht A. v. ZEERLEDER²⁾.

Die mechanische Bearbeitung von Magnesium und Magnesiumlegierungen erfolgt wie vorher beschrieben, jedoch unter sorgfältiger Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßregeln. Näheres hierüber ist aus dem Kapitel „Staubabsaugung in Schleif- und Polieranlagen“ zu ersehen.

6. Elektrolytisches Polieren.

Dieser Arbeitsgang ist erst in den letzten Jahren für verschiedene besondere Zwecke entwickelt worden und beruht auf einer Materialabtragung an den hervorstehenden Spitzen und Kanten der Materialoberfläche auf elektrolytischem Wege; Voraussetzung für die Durchführbarkeit ist allerdings das Auftreten einer polarisierenden Sperrschicht auf der als Anode eingehängten Ware. Die ersten Forschungsarbeiten erstreckten sich zunächst nur auf Objekte für die mikroskopische Unter-

¹⁾ „Schleifen und Polieren von Aluminium und Leichtmetall-Legierungen“. U: Ill. Ztg. Bleichind. 67 (1938) S. 558/60, 587/9.

²⁾ Aluminium 17 (1935) S. 245/51.

suchung. P. A. JACQUET beschrieb z. B. eine elektrolytische Poliermethode für Kupfer, Aluminium und verschiedene Legierungen¹⁾. In einem weiteren Bericht²⁾ zeigte er die Vorteile des elektrolytischen Polierens für die mikroskopische Untersuchung von Weichmetallen, die bei der Handpolitur sehr leicht deformiert und durch die Erwärmung der Oberfläche im Kristallgefüge verändert werden. Als Elektrolyt wird für diesen Zweck ein Lösungsgemisch von Perchlorsäure und Eisessig vorgeschlagen.

Weit bedeutsamer ist allerdings die Anwendung des elektrolytischen Polierens für Aluminium und seine Legierungen, auf die jedoch erst in einem späteren Kapitel näher eingegangen werden soll, weil im Anschluß an diesen Arbeitsgang fast regelmäßig eine elektrolytische Oberflächenoxydation zur Erzeugung einer Schutzschicht erfolgt.

Für Tombak wurde eine elektrolytische Glänzung in heißer Ferricyankalium-Sodalösung bei 8 V Badspannung und möglichst hoher Stromdichte unter gleichzeitiger Bewegung der Ware vorgeschlagen, für Gold und Kupfer eine heiße Phosphatlösung³⁾, für Nickel besteht das DRP. 645 979⁴⁾, für rostbeständigen Stahl DRP. 682 248⁵⁾. Die Effekte blieben allerdings ziemlich beträchtlich hinter den bei Aluminium erreichbaren Glanzgraden zurück.

II. Vorbereitende Arbeitsgänge.

1. Das Beleimen der mit Leder überzogenen Holz- bzw. Filzscheiben, sowie der Bandschleifriemen.

Die trockenen Scheiben werden, nachdem sie, falls erforderlich, vorher vollkommen rund gedreht worden sind, mit einer mittelstarken Leimlösung heiß bestrichen, die man etwa zwei Stunden trocknen läßt, und deren Umfang man dann mit einem Stahlblechstreifen o. dgl. mäßig aufgeraut hat. Das Auftragen der Leimlösung wird, wenn nicht schon eine gewisse Übung vorhanden ist, in Partien von 15–20 cm Länge vorgenommen, damit die heiße Leimlösung, die gut fließen soll, gleichmäßig aufgetragen wird. Sollte nach dem ersten Leimauftragen der ganze Scheibenrand noch nicht getrocknet sein, so wäre das Bestreichen mit Leim solange zu wiederholen, bis die Scheibe keinen Leim mehr einsaugt. Nun bestreicht man den Umfang der Scheibe mit etwas dickerem, jedoch gut heißem Leim und rollt die Scheiben mit mäßigem Druck durch den auf einem Blatt Papier oder einem flachen Trog ausgebreiteten Körnerschmirgel. Ist die so erhaltene Schicht getrocknet, so wiederholt man dieses Beleimen und rollt den Schmirgel einige Male, bis man allmählich die gewünschte Schmirgelkruste in einer Stärke von 1½ bis 3 mm erhalten hat.

Sollen die Scheiben mit geschlämmtem Schmirgel beleimt werden, so trinkt man ebenfalls den Umfang der Scheibe zunächst mit einer Leimlösung, bestreicht jedoch nach dem Trocknen die Scheibe an ihrem Umfang mit einem Gemisch von Leim und geschlämmtem Schmirgel und läßt nach jedem Anstrich trocknen.

Bei den für Bandschleifmaschinen benötigten Schleifriemen geht man in ähnlicher Weise vor, indem man das Band bis zur Sättigung zunächst mit einer Leimlösung bestreicht und nach dem Eintrocknen das beleimte Band auf eine mit dem Körnerschmirgel bedeckte Platte o. dgl. aufdrückt. Die erste Schicht Leim

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 629/55.

²⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. A Nr. 90 (1939); Métaux et Corros. 14 (1938) S. 86/91, 121/6.

³⁾ W. R. MEYER: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 401/3.

⁴⁾ Vom 21. 4. 1935; Elektrokemiska Aktiebolaget, Bohus, Schweden.

⁵⁾ Vom 20. 5. 1937; H. BURKHARDT, Oberursel.

und Schmirgel läßt man mindestens eine Nacht lang trocknen, ehe man die zweite Schicht aufträgt.

Zwischen der Leimkonzentration einerseits und dem Scheibenwirkungsgrad und der Schnittgeschwindigkeit andererseits besteht ein bestimmter Zusammenhang, der sich graphisch darstellen läßt¹⁾.

Es zeigt sich, daß bei grobkörnigen Polierscheiben der Scheibenwirkungsgrad bei einer 30proz. Leimlösung etwa dreimal so hoch ist, als bei einer 10proz. Leimlösung, während bei feinkörnigen Scheiben die Schnittgeschwindigkeit und der Scheibenwirkungsgrad mit zunehmender Leimkonzentration abnehmen.

Sind die mit Schmirgel beleimten Holzscheiben abgenutzt, so kratzt man die Schmirgelkruste unter Anwendung von heißem Wasser mit einem stumpfen Messer ab und reibt die Lederfläche mit frisch gelöschtem Kalk oder Wiener Kalk tüchtig ein, um dem Leder alle Fettigkeit zu entziehen. Nach einigen Stunden entfernt man den Kalk, und wenn das Leder gut trocken geworden ist, kann das Beleimen erfolgen.

Bei Feuerscheiben empfiehlt es sich, wie vorher beschrieben, diese mit reinem Leim zu bestreichen und die Fläche dann in grobem Schmirgel zu rollen. Bei den feinen Scheiben ist es zweckmäßig, den Schmirgel in den Leim einzurühren und das Gemisch auf das Leder bzw. die Filzscheibe aufzutragen. Man wiederholt dies zwei- bis dreimal und beachtet, daß der vorhergehende Anstrich stets gut trocken geworden ist. Ehe man mit Schmirgel beleimte Scheiben in Gebrauch nimmt, läßt man sie mit Talgbriketts ablaufen, um ihnen Fettigkeit zu geben, wobei man einen ovalen rundkantigen Kieselstein o. dgl. gegen die Scheibe drückt, damit unebene Stellen beseitigt werden.

2. Das Zentrieren der Schleif- und Polierscheiben.

Von ausschlaggebender Bedeutung für das gute Gelingen der Schleif- und Polierarbeit ist der zentrische Lauf der auf den Wellen der Schleif- und Poliermaschinen bzw. -motoren sitzenden Scheiben oder Bürsten. Unrunde oder nicht gut zentrierte Scheiben verursachen ein sofort wahrnehmbares starkes Geräusch der laufenden Maschinen.

Durch unrunde, nicht zentrisch laufende Scheiben kann bei großer Umlaufgeschwindigkeit eine derartig starke Beanspruchung der aus Gußeisen bestehenden Lagerarme entstehen, daß dessen Zerreißgrenze erreicht wird und einzelne Teile des Gußsockels zerspringen.

Um ein zentrisches Laufen der Schleif- und Polierscheiben herbeizuführen, müssen dieselben in bekannter Weise vor Gebrauch sorgfältig zentriert und ausbalanciert werden. Man kann sich jedoch für diesen Zweck auch besonderer Zentriervorrichtungen bedienen, auf welche die Scheiben aufgesteckt und kleine Ausbalanciergewichte an den Scheiben so angebracht werden, daß der Schwerpunkt im Zentrum der Scheibe zu liegen kommt.

Vielfach müssen aber auf derselben Maschine verschiedene Scheiben oft in rascher Folge ausgewechselt werden. Hierbei ist es, besonders bei ausgeleierten Scheibenlöchern, nicht leicht, die an sich zentrierten Scheiben zum ruhigen Laufen zu bringen. Hier hilft eine Zentrierflanscheinrichtung, wie sie Abb. 234 zeigt.

Es handelt sich hierbei um eine selbsttätige Zentrierung beim Festziehen der aufzusteckenden Scheiben zwischen den Flanschen der Polierspindel durch sog. Zentrierkonusse.

Der Zentrierkonus sitzt direkt auf der Welle und wird durch eine im Innern der an der Lagerbockseite befindlichen Flansche angebrachten Feder gegen die Fest-

¹⁾ B. KLEINSCHMIDT: Schleif- und Poliertechnik (SV.). Band 2, S. 82/5.

stellflansche gedrückt. Abb. 235 zeigt die Ausführung dieser Vorrichtung an den Wellenenden im Schnitt. Die Widerlager c erscheinen mit der Welle d fest verbunden. Sie besitzen eine Höhlung c^1 mit der Feder f. In die Aussparung des Flansches c ragt ein verschiebbarer Konus e. Die zu befestigende, gleichzeitig zu

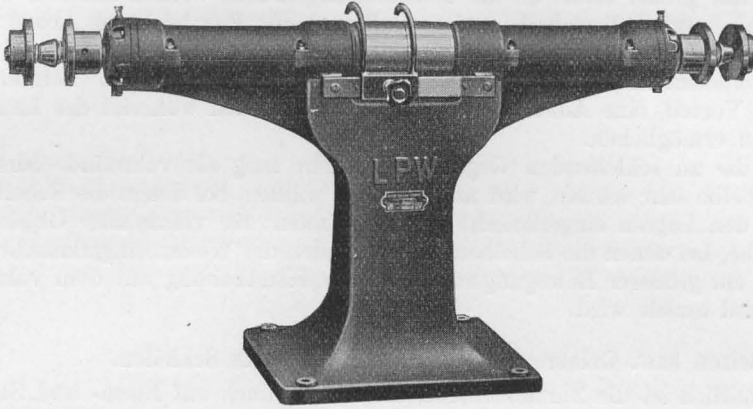


Abb. 234.

zentrierende Scheibe wird zwischen die Flanschen c und g gesetzt, letztere durch die Schraube h gegen den festsitzenden Flansch c gedrückt. Dabei zieht sich die Schleifscheibe, die auf der Achse Spielraum hatte, mehr oder weniger auf den Zentrierkonus e von selbst auf, wodurch das Ausrichten vor sich geht. Wenn nun der

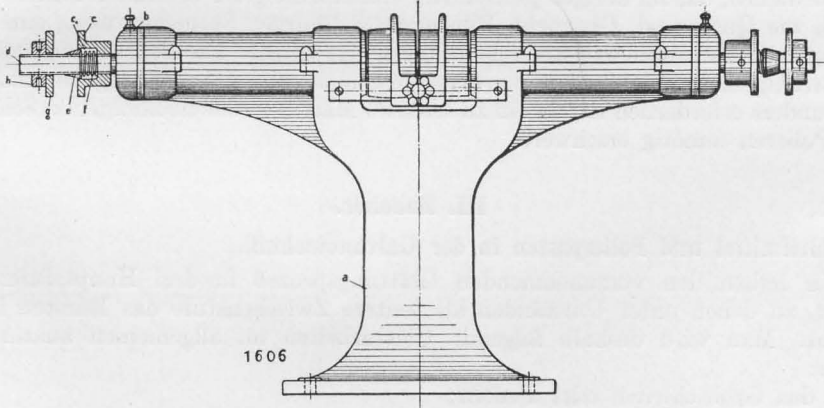


Abb. 235.

Spannflansch g angespannt wird, so drückt sich der bewegliche Konus e in die Höhlung des Flansches c unter Zusammendrückung der Feder f, bis die Stirnflächen der Schleifscheibe fest und achsensenkrecht gegen die Flanschenstirnflächen anliegen. Damit die Zentriervorrichtung richtig arbeitet, muß man vorher jede Schleifscheibe auf der Schleifmaschine selbst abdrehen. Bei weiterer Benutzung besorgt aber der Zentrierkonus das sofortige achsensenkrechte Einstellen einer neu aufgesetzten bzw. ausgewechselten Scheibe. Solche Vorrichtungen können natürlich für jede beliebige, vorhandene, ältere Schleifmaschine angefertigt bzw. ältere Maschinentypen damit modernisiert werden.

Weiche Schleif- und Polierscheiben aus Filz, Tuch, Leder, Preßkork u. dgl. wird man meist zwischen Flanschen befestigen. Polier- und Schleifscheiben, die oft und rasch gewechselt werden müssen, pflegt man auf konisch verlaufende Wellen aufzusetzen. Wenn es sich um das Schleifen schwerer und sehr harter Objekte handelt, die mit großer Kraft an die Scheiben angedrückt werden müssen, wird man die Schleif- und Polierscheiben stets anflanschen. Für leichtere Arbeit benutzt man Konusse zum Aufstecken der Scheiben, es halten eben naturgemäß die mit Gewinde versehenen Konusse die Scheiben fester als die glatten. Letztere bieten aber den Vorteil, eine Auswechslung der Scheiben auch während des Laufens der Wellen zu ermöglichen.

Sind die zu schleifenden Gegenstände mehr lang als voluminös oder ist die Schleifscheibe sehr schwer, wird man Modelle wählen, bei denen die Scheiben ganz nahe an den Lagern eingeflanscht werden können; für voluminöse Objekte wählt man solche, bei denen die Scheiben an den Enden der Wellen eingeflanscht werden, wodurch ein größerer Bewegungsraum bei der Handhabung mit dem voluminösen Gegenstand erzielt wird.

3. Das Beizen bzw. Gelbbrennen der Metalle vor dem Schleifen.

Bekanntlich ist die Zunderschicht, die sich vielfach auf Eisen- und Stahlteilen bildet, sehr hart und es würde eine kostspielige Arbeit sein, wenn man solche Teile direkt schleifen wollte. Es ist deshalb unbedingt vorzuziehen, solche Teile, wie bereits erwähnt, zur Lockerung des Zunders vor dem Schleifen in verdünnter Säure zu beizen oder diese Beizung auf elektrolytischem Wege vorzunehmen. Näheres hierüber ist im Kapitel „Beizen und Brennen“ ausgeführt.

An Stelle der Beizen oder Brennen kann zur Vorreinigung auch das Sandstrahlgebläse dienen, das im übrigen je nach Art und Körnung der benutzten Mattierungsmittel, wie Quarzsand, Glasmehl, Bimsmehl, Schmirgel, Stahlsand usw., eine Mattierung der verschiedenartigsten Abstufungen ermöglicht. Die Bearbeitung mit dem Sandstrahlgebläse soll jedoch nur soweit erfolgen, als sie zur Lockerung des anhaftenden Zunders erforderlich ist, da ein zu scharfes Mattieren das nachfolgende Schleifen und Polieren unnötig erschwert.

III. Zubehör.

1. Schleifmittel und Polierpasten in der Galvanotechnik.

Wir haben den vorzunehmenden Glättungsprozeß in drei Hauptstufen eingeteilt, zu denen unter Umständen als weitere Zwischenstufe das Bürsten hinzukommt. Man wird deshalb folgende Glättarbeiten im allgemeinen auszuführen haben:

1. das Grobschleifen oder Feuern;
2. a) das Feinschleifen oder Vorpolieren,
b) das Bürsten;
3. das Hochglanzpolieren.

Das Feuern erfolgt durchweg an Leder- oder Holzscheiben, deren Umfang, also die Schleiffläche, wie oben beschrieben, mit gekörntem Schmirgel (Naturschmirgel, Siliciumcarbid oder Elektrokorund) beleimt ist. Nur für schwere Grobschleifarbeiten benutzt man Vollschmirgelscheiben oder Schleifsteine aus gewachsenem Stein, vorzugsweise zum Schleifen von Messern, Scheren und anderen Schneidwerkzeugen.

Das Feinschleifen oder Vorpolieren wird an der bereits vorgeschliffenen, also glatten Oberfläche, vorgenommen, so daß mit Schleif- bzw. Poliermitteln feinerer

Körnung gearbeitet werden kann. Hierzu dienen vorzugsweise fein gekörnter oder geschlämmter Schmirgel, Quarzmehl, Tripel, Eisenoxyd (Polierrot), Aluminiumoxyd und Chromoxyd (Poliergrün), Kieselerde, Kreide und Wiener Kalk. Diese Poliermittel werden mit Fetten und Ölen zusammengemischt verwendet, und zwar meistens in Form von Vor- bzw. Hochglanzpolierpasten, die für die verschiedenen Zwecke im Handel käuflich sind. Diese Pasten — auch Polierkompositionen genannt — sollen so beschaffen sein, daß die zu ihrer Herstellung dienenden Fette möglichst vollständig verseifbar oder emulgierbar sind, damit die spätere Entfettung der Oberfläche einwandfrei und rasch erfolgen kann.

Diese festen Polierpasten haben gegenüber flüssigen Poliermitteln den Vorteil eines besonders sparsamen Verbrauches, besonders bei der Hülsenverpackung, die vorzugsweise bei mit Wiener Kalk hergestellten Hochglanzpolierpasten Anwendung findet.

Wie bereits erwähnt, wird zum Hochglanzpolieren in erster Linie Wiener Kalk verwendet, der möglichst in frisch gebranntem Zustand mit Stearin, Stearinöl, Talg



Abb. 236.



Abb. 237.

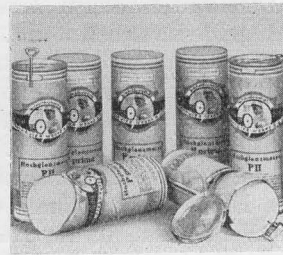


Abb. 238.

und ähnlichen Fetten zu einer Polierpaste in Block- oder Stangenform verarbeitet und beim Polieren an die Polierscheibe gedrückt wird.

Neuerdings werden als Bindemittel für die Herstellung von Polierpasten auch Triäthanolamin in Verbindung mit Montanwachs oder o-Dichlorbenzol vorgeschlagen¹⁾.

Zum Hochglanzpolieren von Eisen und Stahl, Silber und Gold zieht man eine Polierpaste vor, die als Poliermittel Polierrot oder Poliergrün feinsten Körnung oder Schlammung enthält.

Zum Hochglanzpolieren von Silber hat sich neben Polierrot auch feinkörniger Ruß als geeignet erwiesen, der zuweilen, in Alkohol oder Spiritus aufgeschlämmt, als Paste der rasch rotierenden Polierscheibe zugeführt wird. Gebrauchsfertige Schleif- und Polierpasten werden in Blockform, oder in Blech- oder Papphülsen eingegossen, in den Handel gebracht. Abb. 236–238 zeigen diese Polierpasten in den verschiedenen handelsüblichen Formen.

Die Blech- und Papphülsenpackung soll bei den mit Wiener Kalk hergestellten Hochglanzmassen den unvermeidlichen Zerfall bei Luftzutritt verhindern. Die Blechpackung wird vorzugsweise für den Export gewählt, während man für das Inland, d. h. für eine Lagerdauer von etwa 4 Wochen, sich mit der Papphülsenpackung begnügt.

Die zu verwendenden Schleifmittel müssen nicht nur härter sein als die zu schleifenden Flächen, sondern müssen auch einen bestimmten inneren Zusammenhalt, also bestimmte Kohäsionseigenschaften besitzen. Die Schleifleistung eines

¹⁾ A. POLLACK: Oberflächentechn. 15 (1938) S. 79/80.

Schleifmittels ist hauptsächlich von seiner Form abhängig. Harte Schleifmittel von runder, kugeligter Oberfläche werden bei gleicher Härte niemals die gleiche Wirkung haben wie spitze Körper mit scharfen Kanten. Spröde Schleifkörner werden bei starker Beanspruchung während der Arbeit zersplittern, während Schleifmittel mit festem Gefüge in der gleichen Zeit eine weitaus intensivere Schleifwirkung besitzen. Es spielen also bei der Beurteilung der Schleifmittel, die meist auf empirischem Wege erfolgt, viele Faktoren mit. Es ist jedoch zweckmäßig, Schleifmittel sowohl mit dem Mikroskop auf Form, Korngröße und äußere Beschaffenheit wie mit dem Skleroskop auf Härte zu untersuchen.

Bei der Beurteilung der Schleifmittel wird die MOHSSche Härteskala benutzt, welche die Mineralien in ihrer Härte in folgender Reihe ordnet:

Talk	Härtegrad 1	Orthoklas . . .	Härtegrad 6
Steinsalz . . .	„ 2	Quarz	„ 7
Kalkspat . . .	„ 3	Topas	„ 8
Flußspat . . .	„ 4	Korund	„ 9
Apatit	„ 5	Diamant	„ 10

Den verschiedenen Eisen- und Stahlsorten entsprechen in dieser Skala die Härtegrade zwischen 3 und 8, Kupfer und Messing und anderen Kupferlegierungen die Härtegrade zwischen 3 und 5; weiteren Metallen wie Zink, Zinn, Aluminium die Härtegrade zwischen 2 und 3 usw. Je härter das zu bearbeitende Metall ist, um so größer muß die Eigenhärte des Schleifmittels sein. Die MOHSSche Skala besagt aber durchaus nicht, daß z. B. Flußspat doppelt so hart als Steinsalz, oder Korund dreimal so hart als Kalkspat ist, sondern reiht nur ganz grob diese Mineralien nach ihrer Härte in eine Skala ein. Durch wissenschaftliche Meßmethoden gelang es, eine Vergleichsskala für Härtemessungen zu schaffen, welche ein klareres Bild in dieser Richtung schuf, wobei die Härte des Korund mit 1000 angenommen wurde.

Hierbei ergaben sich folgende Werte:

Talk	Härte	0,03	Orthoklas . . .	Härte	37,0
Gips	„	1,25	Quarz	„	120,0
Kalkspat . . .	„	4,50	Topas	„	175,0
Flußspat . . .	„	5,0	Korund	„	1000,0
Apatit	„	6,5	Diamant	„	140000,0

Gebrannter Wiener Kalk reiht sich in diese Skala mit etwa 2,5 und Tripel, amerikanischer Herkunft, mit 3,1–3,5 ein. Hieraus geht hervor, daß man Wiener Kalk und Tripel nur für weichere Metalle zum Schleifen bzw. Polieren verwenden darf, weil für beide Arbeiten nur die abschleifende Wirkung ausschlaggebend sein kann. Für harte Metalle, wie Eisen und Stahl, sind Eisenoxyd, Quarz, Bimsstein o. dgl. anzuwenden, welche in ihrer Härte zwischen 30 und 120 liegen. Je weicher das Schleifmittel an sich ist, um so feiner muß es im Gefüge, also im Korn sein, wenn man eine polierende Wirkung erzielen will. Für harte Nickelniederschläge, wie sie z. B. aus borsäurehaltigen Bädern abgeschieden werden, ist deshalb nicht jede Hochglanzmasse aus Wiener Kalk anwendbar, sondern es wird in diesem Falle nur hartgebrannter Wiener Kalk genügend scharf schleifen, weil die Härte des Kalkspates (ungebrannt) über der Härte des Nickels liegt, während weich gebrannter Kalk darunter bleibt und nur die Nickeloberfläche verschmieren würde, ohne eine Glanzwirkung zu ergeben.

2. Schleifscheiben, Bürsten und Polierscheiben.

Je nach der Beschaffenheit der zu bearbeitenden Metallflächen bedient man sich entweder der nur aus Schmirgel, Siliciumcarbid und Elektrokorund und einem Bindemittel durch Pressen und Brennen hergestellten massiven Schleifscheiben,

der Holzscheiben mit Lederbezug, der Scheiben aus massivem Leder, Preßkork (Suberit), Filz, der Zirkularbürsten aus Fiber, Borsten u. dgl., oder der Schwabbel-scheiben aus Tuch, Nessel, Körper o. dgl.

a) Die massiven Schmirgelscheiben oder die ihnen entsprechenden Scheiben aus Siliciumcarbid oder Elektrokorund werden meist nur zum Vorschleifen roher Metallflächen verwendet. Sie erfordern, wie aus Abb. 239 hervorgeht, eine sichere, spannungsfreie Befestigung auf der Welle.

Bei der raschen Umdrehungsgeschwindigkeit solcher Scheiben kann es geschehen, daß dieselben zerspringen, wobei die herum geschleuderten Bruchstücke die Arbeiter gefährden würden. Es sind deshalb auch seitens der Berufsgenossenschaften hierfür besondere Vorschriften erlassen worden, die auszugsweise wie folgt lauten:

§ 10 (2). Macht die Art der auszuführenden Arbeit das Anbringen von Schutzhauben oder Schutzbügeln unmöglich, sind entweder konische Schleifscheiben mit auswechselbaren Seitenbacken oder gerade Scheiben mit geeigneten Gummizwischenlagen zu verwenden. Letzteres ist jedoch nur zulässig bei einer Breite von Scheiben bis zu 40 mm. Bei der Verwendung von Gummizwischenlagen ist die vom Deutschen Schleifscheiben-Ausschuß (§ 14) herausgegebene Gebrauchsanweisung zu befolgen.

§ 11 (4). Bei Schleifscheiben von über 200 mm Durchmesser muß der Durchmesser jeder der beiden Seitenbacken mindestens gleich einem Drittel des Durchmessers der Scheibe sein. Wo nach § 10 Abs. 2

Schutzhauben fehlen, muß der Durchmesser jeder der beiden Seitenbacken bei Verwendung gerader Scheiben mit Gummizwischenlagen mindestens gleich zwei Drittel des Durchmessers der Scheibe sein. (Durch DRGM. Nr. 1289167 geschützt.) Ferner muß man darauf achten, daß die Schleifscheiben nur mit Flanschen und Muttern, die auf dieser sitzen, befestigt werden. Man darf die Muttern nur so weit anziehen, wie dies zum sicheren Festhalten der Schleifscheiben notwendig ist, weil sonst Schleifscheibenbruch eintreten kann. Vor allem darf man eine Schleifscheibe nicht auf eine zu flache Spindel setzen.

Nach den behördlichen Vorschriften gelten ferner für massive Schleifscheiben folgende Höchstgeschwindigkeiten:

Für Schleifscheiben mit mineralischer Bindung	15 m/s
„ Schleifscheiben mit vegetabilischer und keramischer Bindung	25 „
„ Schleifscheiben mit vegetabilischer und keramischer Bindung bei mechanischer Zuführung	35 „
bei besonders starker Schutzvorrichtung und überhöhtem Probelauf bis zu	50 „

b) Schleifscheiben aus Holz. Weil die massiven Schmirgelscheiben sehr hart und nicht nachgiebig sind, nimmt der Schleifer für feinere Arbeiten nach Möglichkeit elastische Schleifscheiben. Solche elastische Schleifscheiben sind vorzugsweise die Holzscheiben, die an der Schleiffläche mit Leder überzogen sind (Abb. 240–243).

Sie werden aus Fichten-, Erlen- oder Pappelholz angefertigt, entweder aus kreuzweise übereinander geleimten Hölzern oder aus radial zu einer Scheibe zusammengesetzten beleimten Holzkeilen. Weil, wie bereits erwähnt, der zentrische

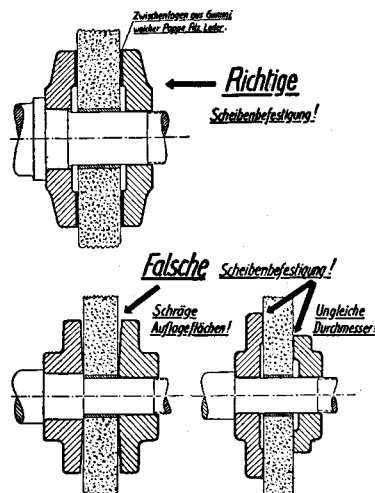


Abb. 239.

Lauf der Schleif- und Polierscheiben für das einwandfreie Arbeiten Voraussetzung ist, müssen dieselben vor der Verwendung sorgfältig zentriert werden, damit sie bei der Arbeit nicht schlagen oder vibrieren, wodurch ein Glanzschleifen damit unmöglich wäre. Aus diesem Grunde müssen die Holzscheiben erst auf einer Drehbank abgedreht und alsdann mit Schleifleder überzogen werden, wozu man Kernleder oder am vorteilhaftesten Walroßleder verwendet, das die Vorteile guter Elastizität und großer Dicke in sich vereint.

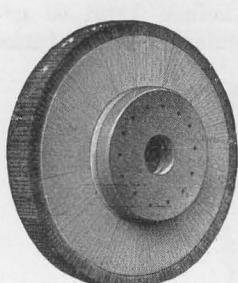


Abb. 240.

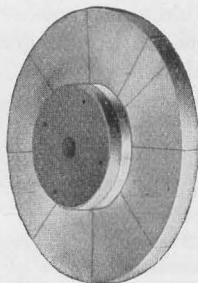


Abb. 241.

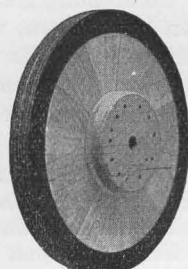


Abb. 242.

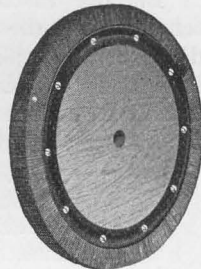


Abb. 243.

Das Beleimen der Holzscheibe mit Schleifleder geschieht in der Weise, daß man es durch Einlegen in Wasser erst erweicht, die zu überziehende Holzfläche einige Male mit bestem Kölner Leim bestreicht, das erweichte Leder mit einem Tuch abtrocknet, ausdrückt, ebenfalls mit Leim bestreicht, möglichst lang gedehnt aufzieht und mit weichen Holznägeln auf der Scheibe befestigt. Nach dem vollständigen Trocknen der Leimung und des Leders wird

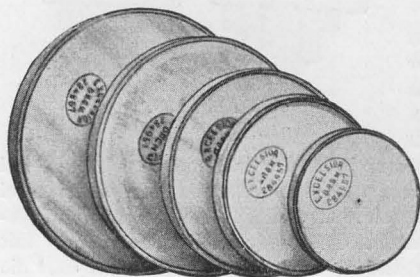


Abb. 244.

die Scheibe abermals genau zentriert. Hierauf erst erfolgt die Beleimung des Leders auf seiner Außenseite mit Schmirgel in der bereits beschriebenen Weise. Um zu vermeiden, daß trotz guter Leimung und aller bei der Anfertigung verwendeten Sorgfalt infolge der raschen Umdrehung der Scheibe der Leim sich löst oder das Holz eintrocknet und der Riemen sich loslöst, werden auch Schleifscheiben aus Holz furnieren hergestellt, die mit Leder bezogen und mit Schmirgel be-

leimt werden. Diese Scheiben (Abb. 244) sind leicht im Gewicht und absolut gefahrlos und werden deshalb für solche Schleifarbeiten bevorzugt. Hierzu verweisen wir auf § 175 der Unfallverhütungsvorschriften für die Metallbearbeitung, der wie folgt lautet:

„Hölzerne Schleif- und Polierscheiben müssen aus mehreren querverleimten Furnieren oder Einzelscheiben (Dickten) bestehen. Einzelscheiben, die aus Stücken zusammengesetzt sind, müssen mit versetzten Fugen aufeinander geleimt sein. Die Schleifflächen dürfen keinen Vorsprung haben.“

Sehr sparsam arbeiten auch Schleifscheiben, die einen aufgesetzten Kranz aus hochkant gestellten einzelnen Lederlamellen besitzen, die innig miteinander verbunden und bis zu ca. 30 mm Höhe am Rande der Scheibe fest montiert sind. Sie wirken ebenso gut wie massive Scheiben aus Kern- oder Walroßleder, sind aber wesentlich billiger als solche (Abb. 243).

c) **Schleif- und Polierscheiben aus Filz.** Es ist allgemein üblich, für Schleifzwecke die gröberen Filzsorten zu verwenden, die unter der Bezeichnung Hartfilz

bzw. Mittelfilz im Handel käuflich sind, während die besseren Filzsorten, wie Feinfilz, Samtfilz, Merinofilz, zum Polieren benutzt werden. Letztere zeichnen sich meistens durch ihre weiße Farbe aus, während Hart- und Mittelfilz meist infolge der verwendeten Rohstoffe ein braunes Aussehen haben. Zum Beileimen mit Schmirgel verwendet man vorzugsweise die letzteren Sorten, die jedoch aus bestem Wollfilz bestehen sollen. Je besser der Filz ist, desto sicherer hält der Schmirgelbelag und desto intensiver kann man eine solche Scheibe beanspruchen, was für rationelles Arbeiten von größter Wichtigkeit ist. Man spart dadurch nicht nur an Material, wie Leim, Filz und Schmirgel, sondern auch überflüssige Arbeit, die gleichbedeutend mit Verminderung der Leistung ist. Für gewöhnlich wird die Stirnfläche der runden Filzscheibe zum

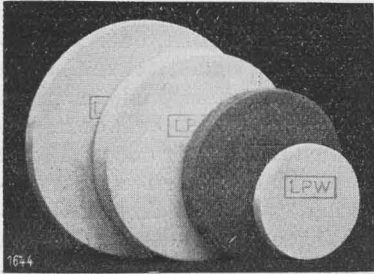
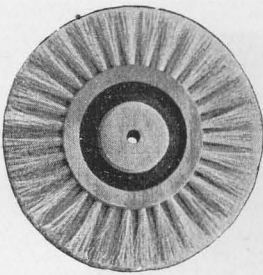


Abb. 245.

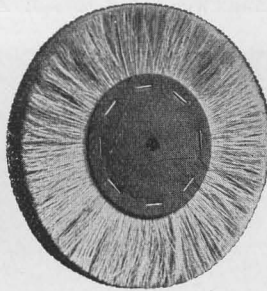
Arbeiten verwendet. Man kann aber, wenn man die Filzscheibe auf vertikal oder horizontal liegende Stahlscheiben aufleimt, auch die plane Fläche zum Arbeiten benutzen.

Filzscheiben lassen sich, bis zu ganz kleinem Durchmesser abgedreht, immer wieder benutzen. Sind sie einmal durch mehrfaches Überdrehen sehr klein ge-



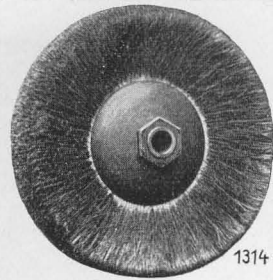
a

Abb. 246.



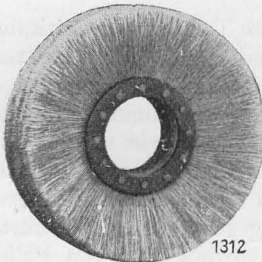
b

Abb. 247.



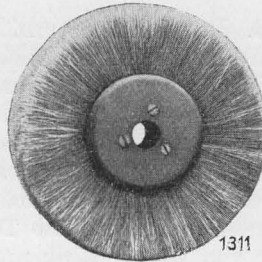
c

Abb. 248.



d

Abb. 249.



e

Abb. 250.

- | | |
|----|---|
| a) | Schleifbürste mit Holzkern. |
| b) | „ „ Pappkern. |
| c) | „ „ gußeisernen Backen. |
| d) | „ „ eisernen Ringen und genähten Fiberbüscheln. |
| e) | „ „ wie d) mit Holzfutter. |

worden, so können sie meist noch auf die Spitzenspindeln der Schleifwelle aufgesteckt und zu Arbeiten verwendet werden, zu denen solche kleine Scheiben erforderlich sind. Sie stellen also bis zuletzt ein wertvolles Betriebsmittel dar. Man sollte deshalb bei der Anschaffung mehr auf die Qualität als auf den Preis Rücksicht nehmen.

Die Filzscheiben liegen in ihrer Härte zwischen der Holzscheibe und der Schwabfelscheibe und werden demgemäß auch meistens zum Schleifen nach der Bearbeitung an beleimten Holzscheiben und vor der Bearbeitung an Schwabfelscheiben und Zirkularbürsten benutzt.

d) **Schleifbürsten.** Zum Feinschleifen unebener Oberflächen, aber auch zur Erzielung eines bestimmten Stricheffektes an glatten Gegenständen, oder zur Beseitigung der vom Feinschleifen herrührenden Feinschliffrisse, eignen sich am besten Zirkularfaserbürsten. Das Schleifmaterial in Form von 40–80 cm langen Strähnen wird entweder, wie dies Abb. 246 zeigt, in einen Holzkörper oder in Pappe eingezogen, zwischen eisernen Backen zusammengeflanscht oder aber, wie dies aus der Abb. 248 hervorgeht, mit eisernen Ringen verbunden und durch ein geteiltes Holzfutter mit Bohrung zusammengehalten.

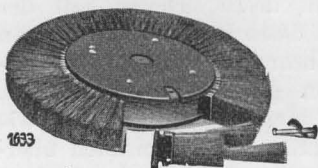


Abb. 251.

Die Bohrung des Holzfutters muß selbstverständlich dem Durchmesser des Wellenzapfens entsprechen, auf den diese Bürstenscheibe aufgesetzt wird. Eine andere Abart solcher Bürsten sind, wie aus Abb. 251 hervorgeht, Bürstenkörper mit auswechselbaren Bürstenbüscheln.

Vereinzelt benutzt man derartige Bürsten auch zum Polieren vernickelter Stahlwaren, wobei man natürlich darauf verzichtet, einen vollkommenen Hochglanz zu erzielen, wie er normalerweise für diesen Zweck durch Polieren an der

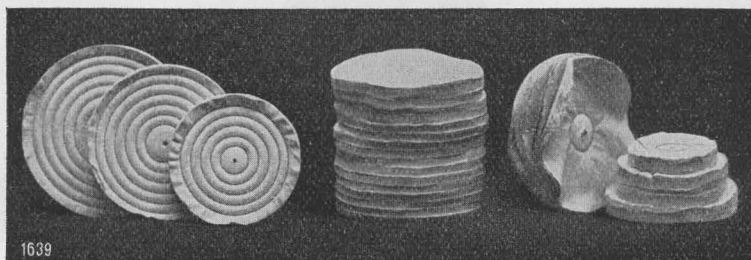


Abb. 252.

Schwabfelscheibe erhalten wird. Das Polieren vernickelter Teile an der Zirkularbürste hat aber andererseits den Vorteil, daß der Nickelniederschlag nicht so stark beansprucht wird wie bei der Scheibenpolitur, vorausgesetzt, daß mit der nötigen Vorsicht und mit nicht zu harten Bürsten poliert wird. Im allgemeinen werden für diesen Zweck Zirkularfaserbürsten benutzt. Bei Scherenbacken, wie sie z. B. im Solinger Bezirk auf diese Weise bearbeitet werden, geschieht das Polieren nach der Vernicklung in der Weise, daß eine Anzahl Scherenbacken vermittle des „Auges“ auf einer Stange aufgereiht werden und man diese Teile gegen die Zirkularbürste drückt und unter Zuhilfenahme von Wiener Kalk und Stearinöl oder von Polierpaste poliert. Die Bürste selbst wird hierbei mit Stearinöl ziemlich fettig gehalten.

e) **Schwabfelscheiben** (Abb. 252). Zum Feinschleifen verwendet man auch runde Scheiben aus losen Stoffblättern, z. B. von altem Militärtauch oder Baumwollstoff (Körper oder Nessel), sog. „Schwabfeln“, die beim raschen Rotieren sich aufstellen und beim festen Andrücken des zu schleifenden unebenen Gegenstandes in die Vertiefungen desselben eindringen. Bei dieser Art des Schleifens wird meistens geschlämmter Schmirgel o. dgl. mit Öl oder geschmolzenem Talg zu einem Brei an-

gerührt und während der Arbeit auf die zu schleifende Fläche aufgetragen. Bequemer und reinlicher, dabei weit sparsamer arbeitend, sind die im Handel erhältlichen Schleifpasten in Blockform, die an die rotierende Schwabbelscheibe gedrückt werden.

In der Hauptsache werden solche Schwabbelscheiben in Verbindung mit geeigneten Polierpasten zum Hochglanzpolieren galvanischer Metallüberzüge benutzt. Man stellt die Schwabbelscheiben in der Weise her, daß man kreisrund geschnittene Lappen aus Baumwolle, Körper oder Tuch aufeinander legt, das Zentrum dem Durchmesser der Schleifspindel entsprechend ausschlägt und die Lappen entweder kreisrund oder spiralförmig vernäht, zwischen zwei Backen auf die Polierwelle aufspannt oder zwischen zwei aufgenagelten Lederbacken mit durchgeschlagenen Nägeln befestigt.

Da bei den oftmals verwendeten hohen Tourenzahlen die Wärme durch Reibung so groß wird, daß das Scheibenmaterial versengt, kann man eine gewisse Kühlung solcher Schwabbelscheiben dadurch erreichen, daß man zwischen den Blättern der Schwabbelscheibe dünne, runde Karton- bzw. Pappscheiben einlegt, natürlich von wesentlich geringerem Durchmesser als der Scheibendurchmesser, wodurch auch die Schwabbel lockerer wird. Noch besser erreicht man die angestrebte Kühlung solcher Schwabbelscheiben nach amerikanischen Vorschlägen¹⁾ durch eine geeignete Faltung der einzelnen Schwabbelscheibenblätter, die zwischen hohlen, seitlich durchlochten Blechbacken befestigt sind. Hierbei wirkt eine derartig rasch laufende Schwabbelscheibe wie ein Ventilator und saugt sich von außen die Luft zur Kühlung an, die durch die seitlich gelochten Backen entweicht, wobei eine weitgehende Kühlung der Schwabbel selbst und damit die Möglichkeit der Anwendung sehr hoher Tourenzahlen und hoher Poliergeschwindigkeiten gegeben ist.

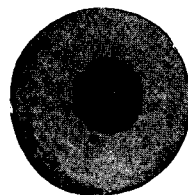


Abb. 253.

Zum Polieren von Silber oder versilberten Flächen müssen besonders weiche Scheiben benutzt werden. Während die gewöhnlichen Schwabbelscheiben aus Nessel, Körper, Kattun, Leinwand u. dgl. angefertigt werden, verwendet man zum Silberpolieren entweder reine Seide (nicht Kunstseide), Flanell oder Barchent, also Stoffarten, die einseitig oder doppelseitig mit wollenen Fasern versehen sind.

Diese vornehmlich zum Hochglanzpolieren von Silber dienenden Scheiben werden wegen ihrer Weichheit mit wesentlich höheren Tourenzahlen als gewöhnliche Schwabbelscheiben, 3000 bis 4000 U/min benutzt.

Man kann aber auch zu dem gleichen Zweck Wollräder oder Wollfaserscheiben benutzen, deren Ausführung Abb. 253 zeigt.

IV. Die Druckpolierung.

Zum Unterschied zu dem Polieren an rotierenden Scheiben wird bei dem Druckpolieren der Polierglanz nicht durch Abtragen des Materials erhalten, sondern es werden die noch vorhandenen kleinen Unebenheiten mit Polierstählen und sogenannten Blutsteinen glatt gedrückt, wobei — die notwendige manuelle Geschicklichkeit vorausgesetzt — ein vorzüglicher Hochglanz, vorzugsweise auf Silber, Gold und deren Legierungen, erhalten wird.

Das Druckpolieren wird also nur bei weichen Metallen benutzt, welche geeignet sind, durch einen ausgeübten Druck geglättet zu werden, also außer bei Gold, Silber, Messing, Kupfer und deren Legierungen bei Zink, Zinn, Blei und den Niederschlägen dieser Metalle. Vereinzelt findet dieses Druckpolieren auch bei vernickelten

¹⁾ E. E. MURRAY, A. P. 2140208 v. 13. 12. 1938.

Gegenständen Anwendung, insbesondere bei runden Teilen, die man in eine Drehbank einspannt und mit dem Polierstahl dort bearbeiten kann. In der Praxis wird das Druckpolieren besonders bei versilberten Gegenständen, z. B. bei Bestecken, benutzt und hat den Vorteil, daß der galvanische Silberniederschlag hart und dicht gedrückt wird, was für die Gebrauchsdauer solcher Bestecke von wesentlicher Bedeutung ist. Erfahrungsgemäß haben solche druckpolierte Bestecke eine größere Lebensdauer als Bestecke, die an der Schwabbel auf Hochglanz poliert werden.

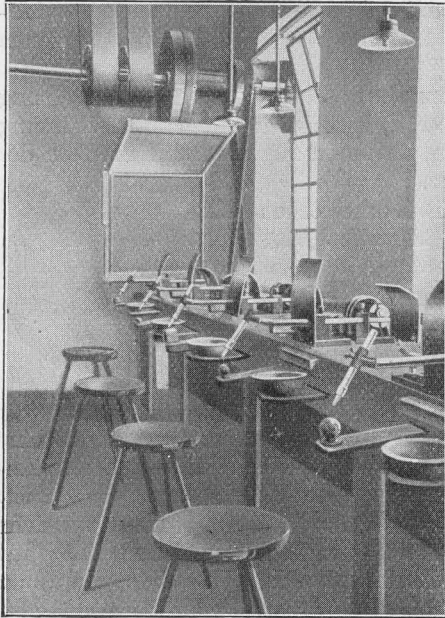


Abb. 254.

Diese Glättarbeit gekratzter Silberniederschläge an Besteckteilen von Hand auszuführen, läßt sich auch durch maschinelle Vorrichtungen ersetzen, bei denen der Polierstahl mit einer Exzentervorrichtung hin- und hergeführt wird und das zu polierende Besteckteil von unten dagegen gedrückt wird, wie in Abb. 254 veranschaulicht ist.

Man benutzt hierbei stets eine Serie solcher Vorrichtungen, meistens 4 Stück, wovon je eine Vorrichtung für einen bestimmten Arbeitsgang bestimmt ist. So z. B. besorgt die eine Maschine das Polieren der Außenseite der Löffellaffe, die zweite die Bearbeitung der Innenfläche, die dritte die des oberen Stielteiles und die vierte die des unteren Stielteiles. Diese immer noch verhältnismäßig primitive Arbeitsweise wurde durch automatisch arbeitende Silberpoliermaschinen ersetzt, auf die wir später noch zurückkommen.

Das Bearbeiten größerer runder Teile nach vorhergehender Versilberung läßt sich ebenfalls auf maschinellm Wege

durchführen. Man bedient sich hierbei einer Drehbank, die mit einem Holzfutter versehen ist, auf dem die versilberten Gegenstände festgehalten werden und der Polierstahl oder Blutstein mittels des Supportes oder von Hand gegen das rotierende, zu polierende Stück gedrückt wird.

Eine Vorrichtung, die sich in ihrer Bauart der vorerwähnten Einrichtung anschließt, ist die in Abb. 255 gezeigte Teilpolierbank.

Mit dieser Maschine werden versilberte Gegenstände mit Henkel oder anderen Unterbrechungen auf ihrer Rotationsfläche poliert, und zwar in der Weise, daß die Gegenstände jedesmal dann eine reversierende Bewegung ausführen, wenn der Stahl oder Blutstein an die Stelle kommt, wo der Druck des Polierstahles nicht erfolgen darf, wo etwa ein Monogramm oder eine Gravierung angebracht werden soll, oder auch, wenn der Stein an die Stellen gelangt, wo beim Rotieren ein angebrachter Henkel, Ausguß o. dgl. stören würde.

Zu diesem Druckpolieren dienen vorzugsweise hochglanzpolierte Stähle, die mit Holzstiel in Messing gefaßt in den verschiedensten Formen benutzt werden, vgl. Abb. 256.

Neben den Polierstählen werden Blutsteine benutzt, die aus natürlich vorkommendem Roteisenstein hergestellt werden. Sie werden daraus auf Schleifsteinen zuge-
schliffen und auf Hochglanz poliert, wobei nur völlig eisenfreie Stücke brauchbar

sind. Diese Blutsteine werden in Messinghülsen eingekittet und dann in Holzstielen befestigt. Sie unterscheiden sich in der Farbe, die zwischen rötlichschwarz bis blauschwarz liegt, wobei die dunkelsten Steine am härtesten sind. Entsprechend den verschiedenartigen Formen, die damit zu polieren sind, müssen die Poliersteine

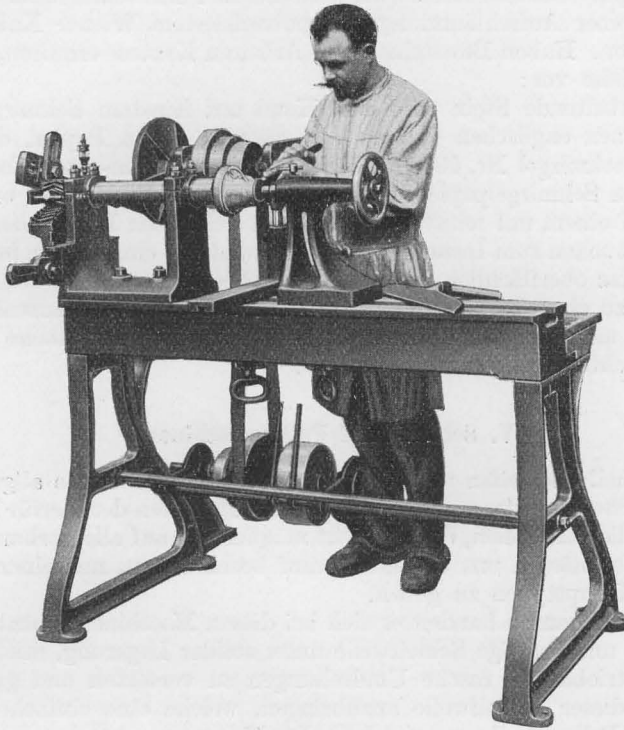


Abb. 255.

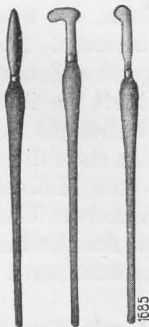


Abb. 256.

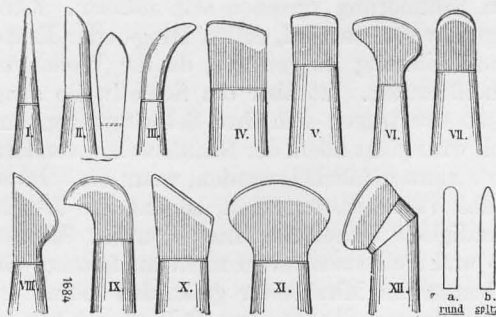


Abb. 257.

selbst die mannigfaltigsten Formen aufweisen, wie aus Abb. 257 hervorgeht, die einen kleinen Überblick der gebräuchlichsten Formen gibt.

Beim Arbeiten mit diesen Blutsteinen wird die zu glättende Oberfläche mit Seifenwasser oder einer Lösung von Poliersalz „Saponal“¹⁾ und Wasser benetzt.

¹⁾ Erzeugnis der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.

Die Polierfläche der Blutsteine, natürlich auch der Polierstähle, muß stets einen tadellosen Spiegelhochglanz besitzen, weshalb man von Zeit zu Zeit ein Nachglänzen vornimmt. Zu diesem Zweck glänzt man die Blutsteine durch Reiben auf einem mit Juchtenleder oder sämisch garem Leder überzogenem Weichholzbrett unter Zuhilfenahme feinpulverisierter Zinnasche, während die Polierstähle meistens in gleicher Weise mittels einer Aufschlammung von pulverisiertem Wiener Kalk in Spiritus aufpoliert werden. Haben Blutsteine beim Arbeiten Kratzer erhalten, so geht man in folgender Weise vor:

Der aufzuarbeitende Stein wird von Hand auf feinstem Schmirgelpapier, sogenanntem blauen englischen C-Papier, abgezogen, einem Papier, das mit allerfeinstem Polierschmirgel Nr. 00000 beleimt ist. Durch Hin- und Herbewegen des Steines auf dem Schmirgelpapier wird der größte Teil der Kratzer entfernt. Man glänzt dann auf einem mit feinstem Pariser Rot beleimten Papier nach.

Meist genügt schon zum Instandhalten der Blutsteine ein Streifen feinen, weichen Walroßleders, das oberflächlich mit feinstem Polierrot bestrichen ist, das man mit etwas Spiritus zu einer Paste anreibt und dünn auf das Leder aufträgt. Mit dem Blutstein fährt man einige Male über die so präparierte Lederfläche hin und her, bis der gewünschte Hochglanz erhalten ist.

V. Schleif- und Poliermaschinen.

Das maschinelle Schleifen und Polieren der Metalle ist heute allgemein üblich. Es gibt eine solche Fülle der verschiedenartigsten Bauarten der hierfür konstruierten Schleif- und Poliermaschinen, daß es nicht möglich ist, auf alle vorhandenen Typen einzugehen. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, nur einen allgemeinen Überblick der Haupttypen zu geben.

Im großen und ganzen handelt es sich bei diesen Maschinen immer darum, eine genügend lange und kräftige Schleifwelle unter solider Lagerung, mit Riemen oder motorisch angetrieben, in rasche Umdrehungen zu versetzen und geeignete Vorrichtungen an dieser Schleifwelle anzubringen, welche eine einfache Befestigung der Schleif- und Polierscheibe ermöglichen. Die Hauptsache ist die solide Ausführung aller rotierenden Teile, sauberste Bearbeitung der Wellen und Lager, die mit einer sicheren Schmierung versehen sein müssen. Alte Schleifmaschinen, die noch mit Gleitlagern versehen sind, sollen Ring- oder Kettenschmierung besitzen. Staufferbüchenschmierung ist veraltet, da die Wellen infolge ungenügender Schmierung leicht heiß laufen. Ist aber die Schleifwelle ausgelaufen oder läuft sie im Lager locker, so übertragen sich ihre Schwingungen auf die auf ihr befestigte Scheibe. Dadurch wird nicht allein der Schliff wellig, sondern das Arbeiten an einer derartigen Maschine kann gefährlich werden, wenn die schweren Schmirgel- oder Holzscheiben durch das Vibrieren zerreißen, so daß die Bruchstücke bei der hohen Umfangsgeschwindigkeit Unheil anrichten können. Man soll also bei der Anschaffung der Schleif- und Poliermaschinen nicht an falscher Stelle sparen, da man sonst leicht das Leben seiner Mitarbeiter gefährden kann.

Die modernen Schleif- und Poliermaschinen werden zumeist mit Kugellagern hergestellt. Man soll aber bei Anschaffung solcher Maschinen seine Wahl darin sehr sorgfältig treffen und nur solche Maschinen anschaffen, deren Hersteller die Sicherheit für einwandfreie und sorgfältige Konstruktion geben. Minderwertige Kugellager laufen leicht aus. Sie müssen der hohen Beanspruchung entsprechend bemessen, aber auch fachmännisch richtig gelagert sein. Eine gute Ölung der Kugellager ist ebenfalls notwendig, und die Schleif- und Poliermaschinen mit Kugellagern sind vor ihrer Benutzung zu prüfen, ob diese genügend geschmiert sind.

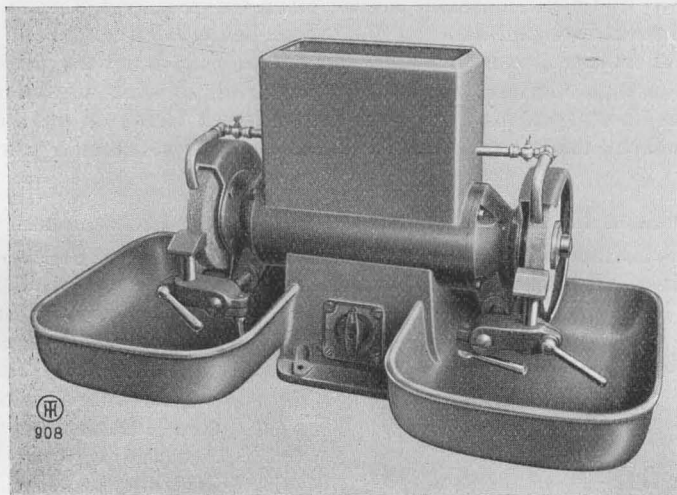


Abb. 258.

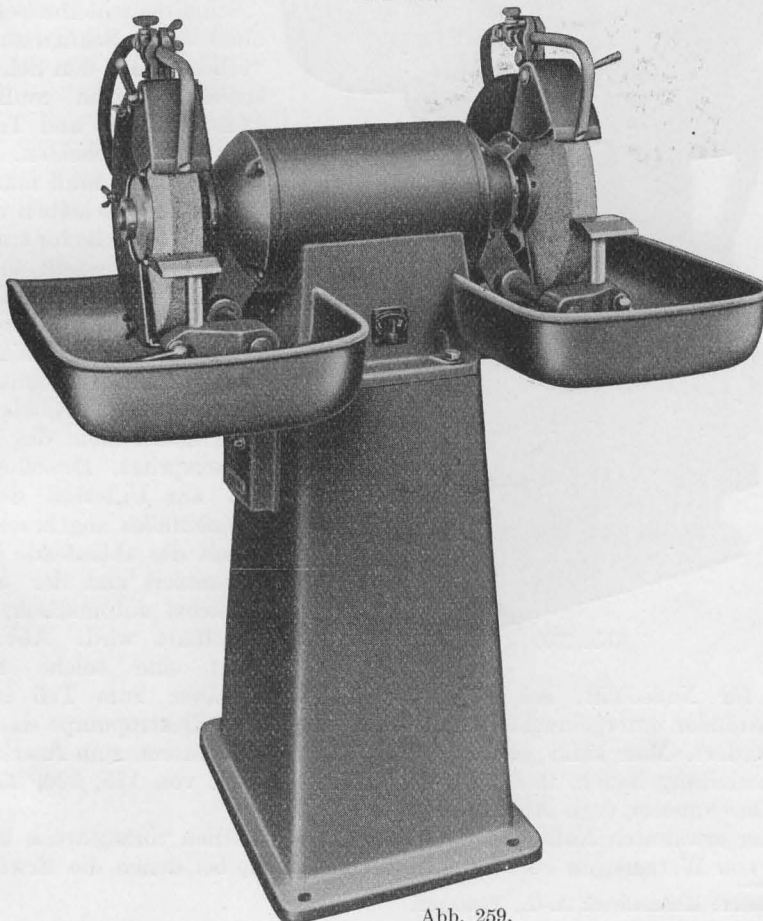


Abb. 259.

Jede Schleif- und Poliermaschine besitzt einen entsprechend starken Sockel aus Guß- oder Schmiedeeisen, auf dem der eigentliche Schleifbock aufgebaut ist. Dieser muß in der Wandstärke massiv und solid konstruiert sein, damit die ganze Maschine nicht beim Gebrauch vibriert. Ist letzteres der Fall, so wird die Vibration auch auf die Wellen übertragen, und die oben geschilderten Gefahren des Zerspringens schwerer Scheiben, das zuweilen explosionsartig erfolgt, können hervorgerufen werden.

1. Schleifmaschinen für massive Schmirgelscheiben zum Grobschleifen.

Bei den Schleifmaschinen, die zur Bearbeitung schwerer Stücke mit Vollschmirgelscheiben dienen, wie beispielsweise in Abb. 258¹⁾ gezeigt, benutzt man

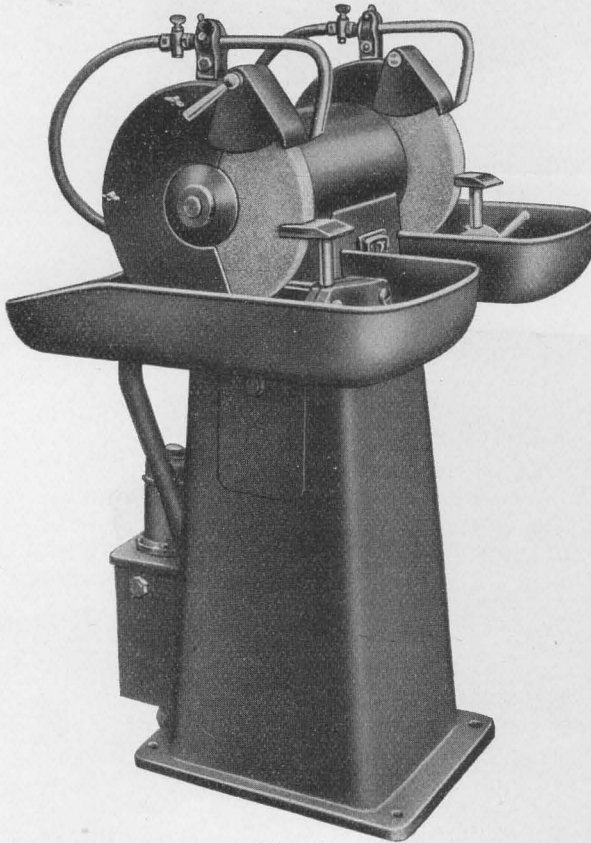


Abb. 260.

an der Scheibe fest oder verschiebbar angebrachte Auflagen, ebenso wie auch kräftige Schutzhauben aus Stahlguß oder Stahlblech, die die Arbeiter gegen die Gefahr des Zerspringens der Scheiben schützen. Die Verwendung von

Schmirgelschleifmaschinen ohne solche Schutzhauben ist verboten. Bei den Schmirgelschleifmaschinen muß man zwischen Naß- und Trockenschliff unterscheiden. Dementsprechend muß man auch die Schmirgelscheiben wählen. Scheiben, welche für trockenes Arbeiten hergestellt sind, eignen sich nicht für Naßbetrieb und umgekehrt. Wird mit kontinuierlichem Wasserzufluß geschliffen, so müssen die Scheiben besonders überdacht sein, damit nicht das Wasser umherspritzt. Es soll ein Gefäß am Unterteil des Maschinenfußes angebracht sein, damit das ablaufende Wasser gesammelt und der Scheibe tunlichst automatisch wieder zugeführt wird. Abb. 259¹⁾ zeigt eine solche Schleif-

maschine für Naßschliff, bei der der Kühlmittelbehälter zum Teil in dem Maschinenständer untergebracht ist und eine eingebaute Elektropumpe das Kühlmittel befördert. Man kann jedoch auch solche Schleifmotoren zum Anschluß an eine Wasserleitung bauen, und zwar für Schleifscheiben von 175, 300, 350 oder 500 mm Durchmesser (vgl. Abb. 260)¹⁾.

Den hier erwähnten Naßschliff benutzt man bekanntlich vorzugsweise bei dem Schleifen von Werkzeugen oder solchen Werkstücken, bei denen die Erwärmung

¹⁾ Hersteller: Himmelwerk A.-G., Tübingen.

derselben auf ein Mindestmaß beschränkt bleiben und jegliche Staubbildung vermieden werden soll.

Für besonders schwere Schleifarbeiten an trockenen Scheiben dienen Hochleistungs-Trocken-Schleifmaschinen, deren Antrieb durch einen Drehstrom-Außenläufer-Motor erfolgt, der infolge seines weit außen liegenden Massenschwerpunktes während des Betriebes große Energiemengen aufzuspeichern in der Lage ist, wodurch die im Schleifbetrieb dauernd auftretenden stoßweisen Belastungen ausgeglichen werden, ohne daß der Motor in seiner Drehzahl absinkt.

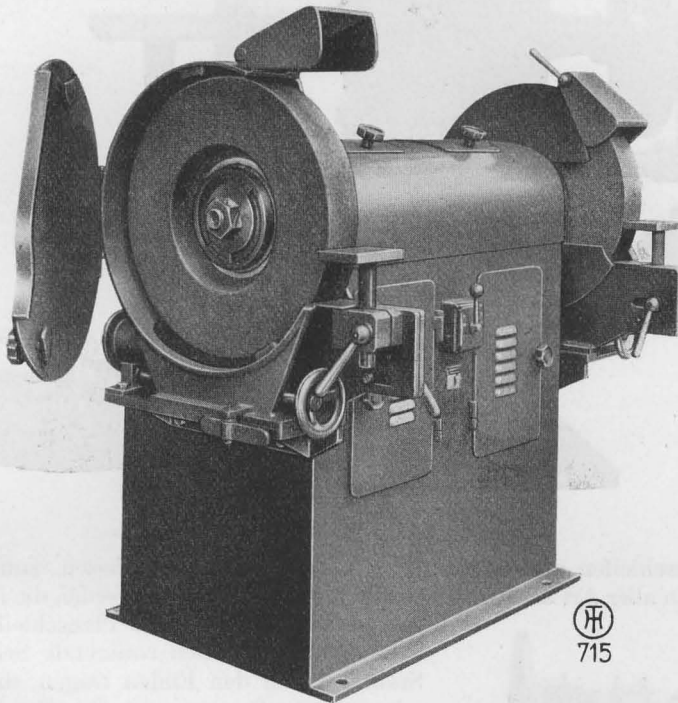


Abb. 261.

Um bei entsprechender Abnutzung der Schleifscheiben eine möglichst konstante Umfangsgeschwindigkeit zu erreichen, sind drei Schleifscheibendrehzahlen vorgesehen, so daß eine gleichbleibende Schleifleistung erzielt wird.

Die drei verschiedenen Schleifscheibendrehzahlen sind so gewählt, daß sich eine Umfangsgeschwindigkeit von 45 m/s ergibt. Jede Schleifscheibe ist für sich gelagert, und die Lagerung ist mit Rücksicht auf die Betriebsverhältnisse besonders kräftig ausgebildet. Durch die getrennte Lagerung der beiden Schleifscheibenwellen besteht die Möglichkeit, jede einzelne Schleifscheibe entsprechend ihrer Abnutzung auf die richtige Drehzahl einzustellen, um ein möglichst wirtschaftliches Arbeiten zu erreichen. Die verstellbaren Schutzhauben sind, wie aus Abb. 261¹⁾ hervorgeht, entsprechend den Vorschriften für Schleifmaschinen mit hoher Umfangsgeschwindigkeit besonders kräftig ausgeführt.

Eine mechanische Verriegelung derselben mit der Riemenstellvorrichtung verhindert ein vorzeitiges Umschalten auf die nächsthöhere Drehzahl. Sobald die

¹⁾ Hersteller: Himmelwerk A.-G., Tübingen.

Schleifscheiben genügend abgenutzt sind, ist der Motor anzuheben, um die Einschaltung auf die höhere Drehzahlstufe zu bewerkstelligen. Nachdem die Riemenverstellvorrichtung gelöst und die Verschiebung der Schutzhauben durch eine Spindel erfolgt ist, wird der Keilriemen zwangsläufig auf die gewünschte Drehzahlstufe gebracht.

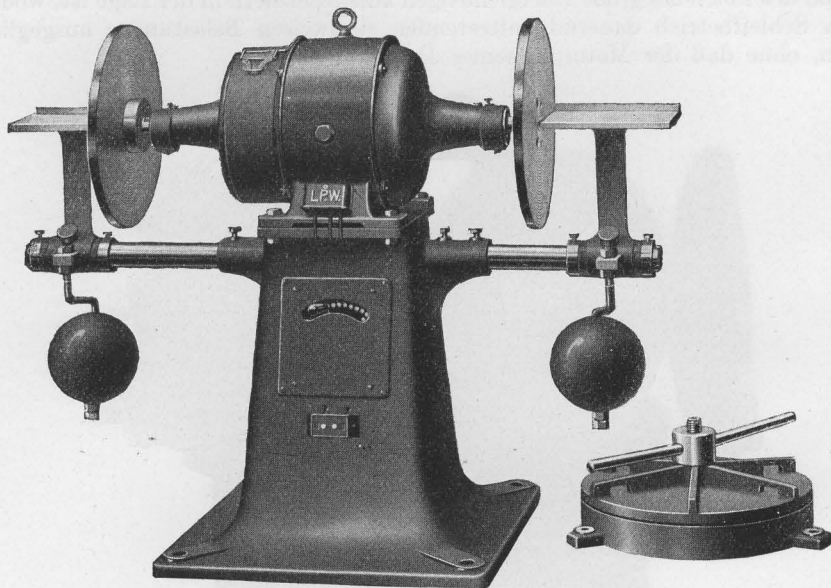


Abb. 262.

Zum Planschleifen auch schwerer Stücke, wie z. B. Plätteisen, zum Schleifen planer Flächen aller Art als Ersatz für Hobel- und Fräsarbeit werden die in Abb. 262 und Abb. 263 gezeigten Planschleifmaschinen benutzt, welche rasch rotierende Scheiben aus Stahlblech an den Enden tragen, die einseitig mit Schmirgelleinen oder Schmirgelpapier beleimt sind, an denen geschliffen wird. Derartige Schleifmaschinen sind ein wertvolles Hilfsmittel und haben sich in der Technik weitgehend eingeführt. Man kann damit in kürzester Zeit starke Schichten abschleifen. Seitlich angebrachte Anschlagleisten an den Arbeitstischen ermöglichen ein Profilschleifen in bestimmtem Winkel, ohne eine übermäßige Abnutzung des aufgeleimten Schmirgelpapiers zu verursachen.

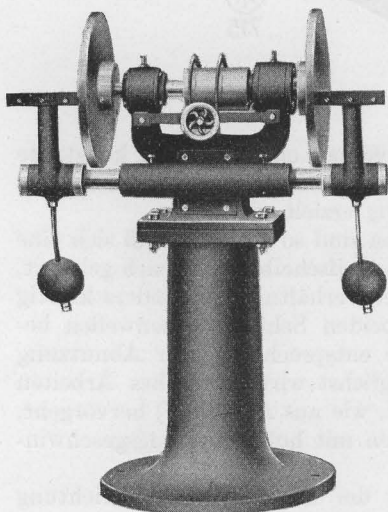


Abb. 263.

Eine andere Ausführung einer besonders zur Flächenbearbeitung geeigneten Maschine, wie sie z. B. für Flanschen, Ventile, Deckel, Lagerschalen, Scheiben, Keile, Gehäuse, Bügel-eisen u. dgl. in der Praxis benutzt wird, zeigt Abb. 264¹⁾.

¹⁾ Hersteller: Diskus-Werke, Frankfurt a. M.

Die Maschine arbeitet mit massiven Schmirgelscheiben von 500 mm Durchmesser. Die Arbeitstische haben Längs- und Querverschiebung. Der Antrieb kann vom Vorgelege oder elektromotorisch bzw. durch einen eingebauten Elektromotor erfolgen.



Abb. 264.

2. Schleifmaschinen zum Feinschleifen und Polieren für allgemeine Zwecke.

Wir wollen uns nun den für das Feinschleifen und Polieren benutzten Maschinen zuwenden, die in ihrer Bauart wenig voneinander abweichen und allgemein Schleif- und Poliermaschinen genannt werden. Sie zeigen in der Hauptsache eine besonders lange Welle, an deren Enden Flanschen zum Einspannen der Schleif- und Polier- oder der Schwabbeln sitzen. Am äußersten Ende ist vielfach ein konischer Gewindedorn angebracht, um dort kleine Scheiben bis zu wenigen Zentimetern Durchmesser noch aufsetzen zu können. Vielfach verwendet man für diese Maschinen auch einschraubbare Spitzenspindeln oder sogenannte Stechzeugkonusse. Auf diese Spitzenspindeln lassen sich auch die für den Innenschliff oder die Innenpolierung nötigen Bürsten oder Kopfschwabbeln aufsetzen. Die Wellen der Schleif- und Polierscheiben zeigen sehr verschiedene Längen und Durchmesser, je nach Art der Befestigung der Scheiben und deren Größe. Auch die Beschaffenheit der zu bearbeitenden Gegenstände beeinflusst die Ausführungsform der Schleifmaschinen, da man für voluminöse und sperrige Gegenstände viel Platz zwischen den meist am Ende der Welle sitzenden Scheiben und dem Maschinensockel braucht, damit man nicht mit den mühsam erzielten polierten Flächen der Gegenstände an den Sockel der Maschine kommt und dort den Hochglanz oder Feinschliff verletzt.

Das Schleifen und Polieren mit Maschinen für Fußbetrieb ist nur für kleine Metallgegenstände anwendbar und nur mit kleinen Schleifscheiben bis zu einem Höchstdurchmesser von etwa 20 cm auszuführen. Eine besondere Leistungsfähigkeit ist von derartigen Maschinen natürlich nicht zu erwarten. Größere Objekte auf diese Weise zu bearbeiten, ist ziemlich ausgeschlossen oder zum mindesten sehr

mühsam und anstrengend. In Abb. 265 wird eine Schleif- und Poliermaschine für Fußbetrieb gezeigt. Diese ist mit Kugellagern versehen, wodurch ein leichter Gang bei möglichster Schonung des Arbeiters erreicht wird. Allgemein wird jedoch in der Praxis mit Schleif- und Poliermaschinen gearbeitet, die ihren Antrieb durch Riemen von einer Transmissionswelle oder direkt auf elektromotorischem Wege erhalten.



Abb. 265.

In allen Fällen ist die Montage solcher Poliermaschinen sehr wichtig und muß derartig stabil erfolgen, daß jede Vibration ausgeschlossen ist. Hiervon hängt sowohl die mehr oder weniger gute Schleifarbeit als auch die Leistungsfähigkeit und insbesondere die Lebensdauer der Maschine ab. Man wird deshalb im allgemeinen die Poliermaschine nicht auf Holz montieren, da dieses an und für sich leicht federt und keine genügende Stabilität bietet. Holz ist ferner dem Einfluß der Witterung und der Temperatur unterworfen, so daß man besser für die Montage Sockel aus Stein oder Zementmauerwerk benutzt. In Abb. 266 und 267 sehen wir Schleif- und Poliermaschinen für Riemenantrieb, wie sie in großem Umfange heute in der Praxis benutzt werden¹⁾. Ein stabiler Gußeisenständer und kräftige Wälzlager, durch Labyrinthdichtung vor dem

Eindringen von Staub geschützt, sowie eine der Type entsprechend stark gehaltene Welle gewährleisten bei diesen Maschinen ruhigen, schwingungsfreien Lauf und eine hohe Lebensdauer der Maschine. Die weite Ausladung ermöglicht eine bequeme Bearbeitung auch sperriger Gegenstände. Die kleinste Type ist für leichte Arbeiten und für Montage auf dem

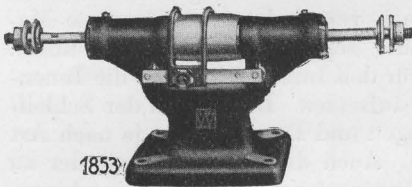


Abb. 266.

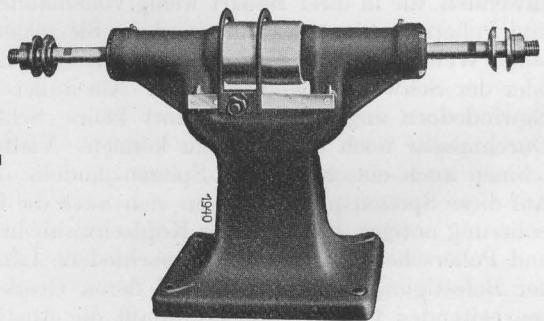


Abb. 267.

Werkstisch vorgesehen, die größere dagegen für mittelschwere und schwerste Beanspruchung. Die in Abb. 267 gezeigte Schleif- und Poliermaschine hat eine Spitzenhöhe von 600 mm und eignet sich deshalb zum Arbeiten im Sitzen. Sollen diese Schleifmaschinen zum Arbeiten im Stehen benutzt werden, müssen sie noch auf einem entsprechend hohen Zementsockel montiert werden, damit eine Spitzenhöhe von 1000–1100 mm erhalten wird.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

In verschiedenen Zweigen der Herstellung von Schneidinstrumenten, z. B. in Solingen, Tuttlingen usw., werden Schleif- und Poliermaschinen benutzt, bei denen die Schleif- und Polierscheibe auf eine konische Spindel aufgetrieben wird, wodurch ein zentrisches Laufen der Scheibe gewährleistet ist. Durch Abwerfen des Treibriemens läßt sich auch ein Auswechseln der Scheiben rasch vornehmen.

Abb. 268¹⁾ zeigt ein sehr starkes Modell einer solchen Schleif- und Poliermaschine mit Kugellager, deren Schleifspindel eine dreifache Stahlstufenscheibe für verschie-

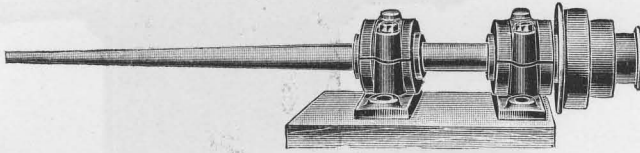


Abb. 268.

dene Umlaufgeschwindigkeiten besitzt und für Scheiben bis 600 mm geeignet ist. Die Schleifspindel ist mit Morsekonus versehen, so daß sie auch zum Hohl Schleifen unter Verwendung geeigneter Scheiben dienen kann.

Ähnliche Vorteile bieten Schleifmaschinen hinsichtlich rascher Auswechselbarkeit und zentrischem Lauf, bei denen die Stahlspindeln in Körnerspitzen laufen. Die Abb. 269 bis 271 zeigen solche Schleif- und Polierspindeln in verschiedener Ausführung¹⁾.

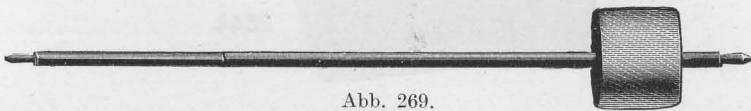


Abb. 269.

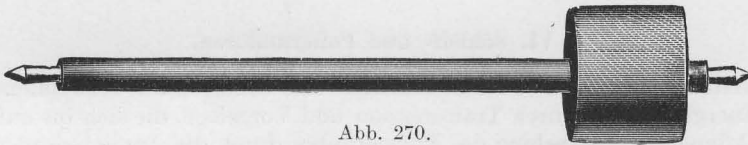


Abb. 270.

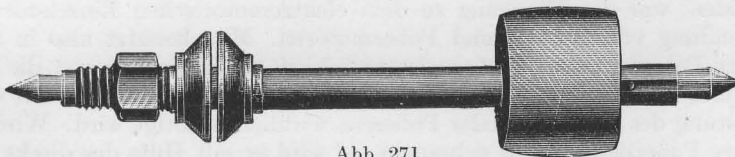


Abb. 271.

Während die vorbeschriebenen Schleif- und Poliermaschinen noch für Riemenantrieb vorgesehen sind, zeigen die folgenden Schleif- und Poliermaschinen bereits den Übergang zu dem elektromotorischen Antrieb und vereinen den Vorteil des elektrischen Einzelantriebes mit dem des Riemenantriebes insofern, als bei Anschluß an Drehstrom eine beliebige Drehzahl der Arbeitswelle gewählt werden kann. Normalerweise werden diese Schleif- und Poliermaschinen (Abb. 272²⁾ für 2000 U/min für Schleif- und Polierzwecke gebaut, wobei der eingebaute Motor eine Leerlaufdrehzahl von ca. 3000 U/min aufweist.

Durch Veränderung der Riemenscheiben ist es ohne weiteres möglich, eine Maschine, welche für 2000 U/min der Arbeitswelle geliefert ist, für eine beliebige

¹⁾ Hersteller: Louis Perlmann, Leipzig.

²⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Drehzahl zwischen 1500 und 3000 U/min einzurichten. Die im Vergleich zur Arbeitswelle höhere Drehzahl des Motors, die Kraftübertragung durch zwei oder vier Keilriemen und eine Spannvorrichtung bieten Gewähr, daß auch bei Schleifvorgängen mit starker Bremswirkung eine Drehzahlminderung der Arbeitswelle über das normale Maß nicht stattfindet.

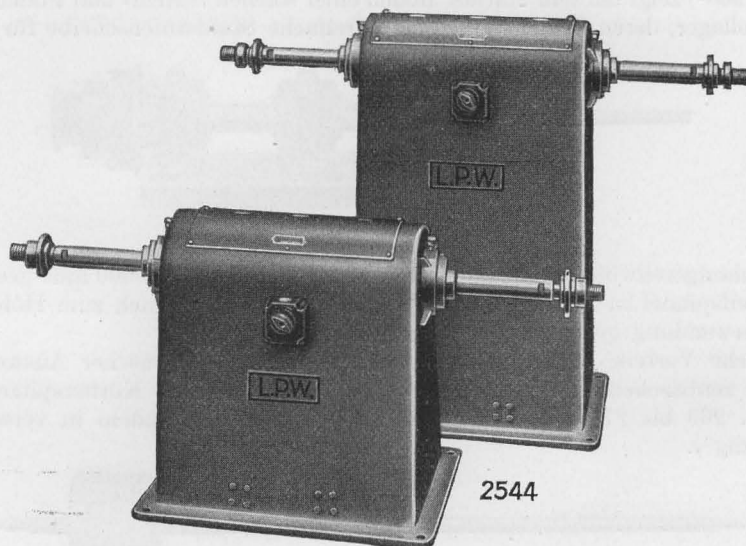


Abb. 272.

VI. Schleif- und Poliermotoren.

Ein weiterer Schritt, den Riemenantrieb und seine damit verbundenen Nachteile — Energieverluste durch Transmission und Vorgelege, die sich bis auf 50–75% belaufen können, Aufwirbelung des Polierstaubes durch die Antriebsriemen usw. — zu vermeiden, war der Übergang zu dem elektromotorischen Einzelantrieb durch die Verwendung von Schleif- und Poliermotoren. Man benutzt also in modernen Schleif- und Polierbetrieben heute meistens Schleif- und Poliermotoren, die besonders wertvoll sind, weil sie nur so viel elektrische Energie aufnehmen, als zur effektiven Arbeitsleistung des Schleifens oder Polierens wirklich benötigt wird. Wird der eine oder andere Poliermotor nicht gebraucht, so wird er mit Hilfe des direkt an seiner Säule oder in derselben eingebauten Anlassers oder Schalters abgestellt, so daß man auf diese Weise Ersparnisse an Betriebskosten erzielt. Außerdem werden auch durch den Wegfall der Transmissionen, der Vorgelege und der Riemen die Schleif- und Polierräume heller und übersichtlicher.

Bei der Aufstellung der Schleif- und Poliermotoren soll man sich nicht von kleinlichen Gesichtspunkten leiten lassen und aus falscher Sparsamkeit die Motorenleistung zu klein nehmen. Vielfach unterschätzt man die Kraftäußerung, die der Arbeiter beim Schleifen ausübt. Für das Schleifen mittelgroßer Gegenstände bei Tourenzahlen von 1500 bis 1600 U/min muß man pro Arbeiter, bei Verwendung mittelgroßer Schleifscheiben (ca. 300 mm Durchmesser), mindestens mit $2\frac{1}{2}$ –3 PS rechnen. Wird mit Bürstenscheiben dieser Größe gearbeitet, so kann ein Arbeiter beim intensiven Andrücken des Gegenstandes die Maschine mit $3\frac{1}{2}$ –4 PS und noch mehr abbremfen. Es ist deshalb bei ganz großen Krafterleistungen an Schleifmaschi-

nen auch üblich, diese mit Riemenantrieb zu verwenden, da bei Überlastung derselben der Riemen einfach gleitet und so automatisch einen Ausgleich schafft. Hiermit sinkt die Tourenzahl der Welle und damit auch die Kraftleistung, die von der Schleifwelle verlangt wird.

Anders liegen aber die Verhältnisse bei Schleif- und Poliermotoren. Diese nehmen, unabhängig von der Bremswirkung, die oft ins Maßlose getrieben wird, der größeren Beanspruchung entsprechend mehr Strom auf und erwärmen sich dann unzulässig. Um deshalb die Schleif- und Poliermotoren vor derartiger Überlastung zu schützen, baut man Motorschutzschalter ein, welche automatisch den Strom unterbrechen, wenn eine gefährliche Überlastung einsetzt. Außerdem sollen derartige Maschinen, wie jeder Elektromotor, durch geeignete Sicherungen geschützt werden.

Bei der Aufstellung von Schleif- und Poliermotoren soll man sich über die verlangte PS-Leistung vollkommen klar sein und bei der Anschaffung berücksichtigen, ob man von dem Motor eine Dauerleistung von einer bestimmten PS-Menge oder nur eine intermittierende Leistung verlangt. Die Bezeichnung „intermittierend“ besagt, daß man nicht ununterbrochen die volle Leistung des Motors braucht, sondern nur minutenweise, während er dann minutenweise mit geringerer Last zu arbeiten hat. Im allgemeinen kommt bei solchen Motoren auch eine Dauerleistung nicht in Frage, weil bei der normalen Arbeitsweise immer Ruhepausen eintreten, in denen sich der Motor wieder abkühlen kann.

Eine Tourenzahlregelung bei Gleichstrom-Poliermotoren ist im allgemeinen unzweckmäßig, weil vorgeschaltete Drahtwiderstände von bestimmtem Regulierbereich stets nur bei einer bestimmten Stromaufnahme des Motors eine Tourenregelung ermöglichen. Da aber eine konstante Stromaufnahme bei der Art des Schleifens und Polierens überhaupt nicht vorkommt, muß man von dem Regulieren der Touren absehen. Im allgemeinen ist dies auch nicht nötig, weil man mit einer im voraus bestimmten Schleifgeschwindigkeit rechnet, analog der Schnittgeschwindigkeit bei anderen Metallbearbeitungsmaschinen. Ist man an eine bestimmte Tourenzahl des Poliermotors gebunden, so läßt sich eine Regulierung der Umfangsgeschwindigkeit der Scheiben bei konstanter Tourenzahl durch Veränderung der Scheibendurchmesser erreichen. Dies gilt gleichartig für Gleichstrom- wie für Drehstrom-Poliermotoren.

Schleif- und Poliermotoren für Gleichstrom sind zum Schutz gegen Staub vollständig gekapselt. Das auf der Kollektorseite befindliche Schildlager ist mit zwei durch Riegel verschließbaren Klappen versehen. Dies ermöglicht eine bequeme Reinigung des Kollektors und Motoreninneren. Die Motoren werden ohne Säule, auf niedriger Säule, zum Arbeiten im Sitzen oder auch mit hoher Säule zum Arbeiten im Stehen (Abb. 273)¹⁾, hergestellt.

Für Motoren ohne Säule wird der Anlasser getrennt angebracht, dagegen wird bei Motoren auf niedriger Säule oder auf hoher Säule der Anlasser an- oder eingebaut. Für die Regulierung der Drehzahl dürfen diese Anlasser nicht verwendet werden, sondern sie müssen nach beendetem Anlauf voll eingeschaltet sein.

Die größeren Typen dieser Gleichstrom-Schleif- und Poliermotoren besitzen eine kaum bemerkbare, aber zweckmäßige Mantelkühlung für eine einwandfreie Kühlung der Verlustwärme, so daß selbst bei starker Beanspruchung nur eine sehr geringe Erwärmung eintritt.

Die kleinste Type dieser Motoren ist für Tischaufbau gedacht und eignet sich besonders für handwerkliche Betriebe, wie Goldschmiede, Juweliere usw. Die

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Motoren werden für eine Höchstdrehzahl von 3000 U/min hergestellt, während alle übrigen Typen für eine Höchstdrehzahl von 2000 U/min gebaut werden.

Steht für den Antrieb von Schleif- und Poliermotoren nur Drehstrom zur Verfügung, so eignen sich für diesen Zweck die Schleif- und Poliermotoren laut Abb. 274¹⁾.

Beim Anschluß an Drehstrom ist zu beachten, daß die Periodenzahl maßgebend für die mögliche Tourenzahl der Schleifwelle ist. Bei 50 Perioden des Netzes sind nur Tourenzahlen von 1500 oder 3000 U/min möglich. Praktisch liegen sie stets

etwas niedriger, und zwar bei 1450 und 2800. Es ist aber nicht möglich, Wechselstrom- oder Drehstrommotoren für z. B. 2000 Touren zu bauen, wenn die Periodenzahl des Netzes 50 beträgt. Ist die Periodenzahl dagegen nur 40, so sinkt die Tourenzahl auf 1200 bzw. 2400; ist sie höher, so steigt sie im selben Verhältnis.

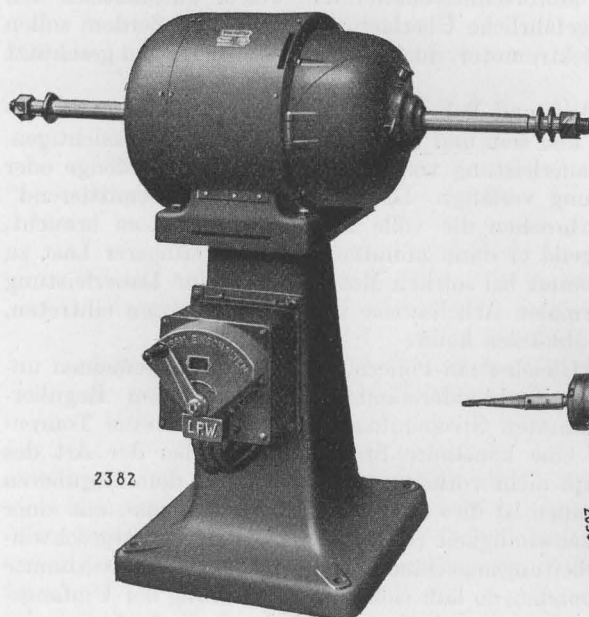


Abb. 273.



Abb. 274.

Oftmals wird es bei Anschluß an Drehstrom unliebsam empfunden, daß man an zwei Tourenzahlen gebunden ist, je nachdem der betreffende Motor zwei- oder vierpolig gewickelt ist. Ein Mittelding zwischen diesen beiden Wicklungsarten und der entsprechenden Tourenzahl ist nicht denkbar.

Um nun mit ein und derselben Maschine Schleifarbeiten bei niedriger Tourenzahl und Polierarbeiten bei höherer Tourenzahl ausführen zu können, werden heute auch Drehstrommotoren gebaut, welche umschaltbar sind, so daß der Motor einmal als zweipolig gewickelter Motor bei 50 Perioden mit 2800 Touren läuft und bei dieser Schaltung zum Polieren Verwendung finden kann, während er bei Umschaltung auf die vierpolige Wicklung mit 1450 Touren als Schleifmotor arbeitet. Äußerlich unterscheiden sich solche Motoren nur dadurch von den normalen Schleif- und Poliermotoren, daß sie einen besonderen Anlasser und einen dreipoligen Umschalter besitzen. Ein solcher Schleif- und Poliermotor muß zunächst auf 1450 Touren angelassen und kann erst dann auf die höhere Tourenzahl umgeschaltet werden. Auch diese Drehstrom-Schleif- und Poliermotoren sind gegen das Eindringen von Polierstaub vollständig gekapselt. Die Lager besitzen Labyrinthdichtungen, die das Eindringen von Staub unmöglich machen. Da beim Schleifen und Polieren so-

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

wohl die Welle als auch die Lager durch den Druck an die Scheibe außerordentlich beansprucht werden, sind die Motoren mit besonders kräftigen Wellen mit Spezialwälzlagern ausgerüstet. Ihre kräftige Bauart gewährleistet einen vollkommen ruhigen, schwingungsfreien Lauf. Die Lagerung wird durch die beiden konisch ausgebildeten Schildlager einwandfrei aufgenommen. Die Spezialwälzlager können neben einem hohen Querdruck auch einen Längsdruck in der Größenordnung bis zu 30% des Querdruckes aufnehmen. Die Schildlager und Wellen sind so ausgebildet, daß auch sperrige Gegenstände ohne weiteres bearbeitet werden können. Auch diese Motoren besitzen eine kaum bemerkbare, aber sehr zweckmäßige Mantelkühlung, wie sie bei den Gleichstrommotoren bereits erwähnt wurde.

Sie entwickeln ein hohes Kippmoment und ziehen daher auch bei starker Bremswirkung durch. Ebenso sind sie einer kurzen stoßweisen Überlastung ohne weiteres gewachsen. Die

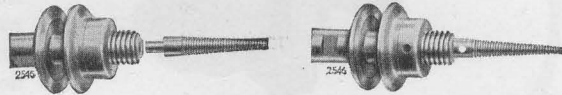


Abb. 275.

hier benutzten Spezialkurzschlußanker erfüllen die infolge der Sonderheiten des Schleif- und Polierbetriebes bestehenden elektrischen Voraussetzungen in jeder Weise. Trotzdem hält sich der Einschaltstromstoß in mäßigen Grenzen. Wenn seitens der Elektrizitätswerke ein sehr kleiner Einschaltstromstoß vorgeschrieben wird, können diese Motoren auch mit Doppelnutläufer hergestellt werden. Sämtliche Schleif- und Poliermotoren können normal 2, bei Verwendung von Polierdornen (Abb. 275) sogar 4 Schleif- oder Polierscheiben aufnehmen. Auch diese Drehstrom-Schleif- und Poliermotoren werden analog der Ausführung für Gleichstrom mit Säulen für zwei verschiedene Spitzenhöhen hergestellt, und zwar mit 600 mm für sitzende und mit 1050 mm für stehende Arbeitsweise.

Für das Schleifen und Polieren großer, sperriger Gegenstände können diese Schleif- und Poliermotoren auch mit besonders langer Welle und vier- oder sechsfacher Lagerung hergestellt werden, damit sie schwerster Beanspruchung gewachsen sind.

VII. Schleif- und Poliermaschinen bzw. -motoren für Sonderzwecke.

1. Das Schleifen und Polieren enger Vertiefungen und Hohlräume, sowie großer, sperriger Gegenstände.

Zur Bearbeitung kleiner Hohlräume benutzt man vorteilhaft kleine Schleifmaschinen oder -motoren mit flexibler Welle, die meist zum Einstellen auf drei oder mehr Geschwindigkeiten hergestellt werden, so daß Drehzahlen erhalten werden, die zwischen 800 und 10000 liegen. Abb. 276¹⁾ zeigt einen solchen Elektromotor, der in Verbindung mit einer flexiblen Welle und dem angesetzten Werkzeug, z. B. Bürsten, Filzkegel, Fräser u. dgl. die Bearbeitung vertiefter Hohlräume ermöglicht. Der kugelgelagerte Elektromotor 1 ist in der Gabel 2 dreh- und schwenkbar gelagert auf dem mit der Werkzeugschale versehenen Fuß 3. Der Elektromotor trägt die Gegenstufenscheibe zur Stufenscheibe 4, die durch den Keilriemen 5 angetrieben wird. Zum Ändern der Drehzahl wird der Klemmhebel 6 gelöst, mit dem Spannhebel 7 der Riemen entspannt und auf die gewünschte Stufe gelegt, gespannt und festgeklemt.

Die biegsame Welle 8 wird durch Herausziehen des Indexstiftes 9 angeschlossen, der Anschluß der Steckkupplung der Welle an das Gegenstück und das Festhalten

¹⁾ Hersteller: Ackermann & Schmitt, Stuttgart.

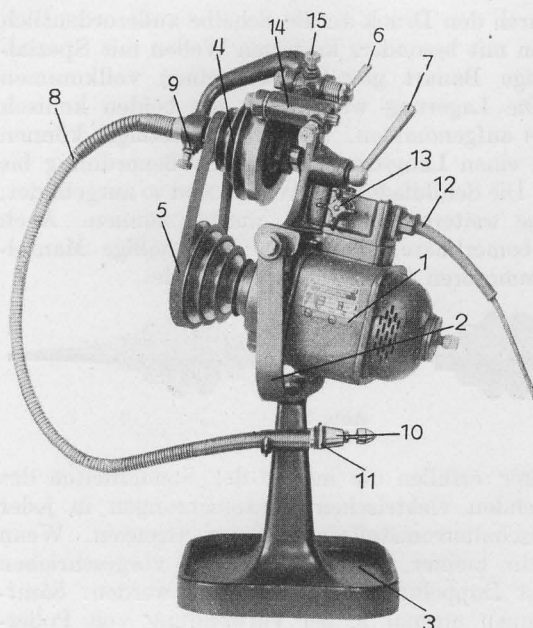


Abb. 276.

verwendet, welches mit dem Schleifmittel überzogen ist und über Rollen geführt wird. Das Schleifen von runden Gegenständen, wie Lenkstangen, Naben, Rohrteilen u. dgl. erfolgt in der Weise, daß diese Gegenstände auf den Schleifriemen aufgedrückt werden und gleichzeitig mit der Hand eine Drehbewegung erteilt wird.

In Abb. 277 wird eine normale Schleifmaschine gezeigt, die mit einer Spannvorrichtung ausgerüstet ist, welche ermöglicht, das schnellaufende Band, dessen Laufgeschwindigkeit ungefähr der einer rotierenden Schleifscheibe gleichkommt, auch während des Betriebes zu spannen, um den Schleifriemen stets straff zu halten. Größere Werkstücke, z. B. lange Stangen, Rohre usw. für die Kinderwagen- und Metallmöbelindustrie werden zweckmäßig „spitzenlos“ geschliffen. Dieser Ausdruck besagt, daß das Werkstück nicht, wie üblich, mittels Haltevorrichtungen (bei Rundschleifmaschinen zwischen Spitzen eingespannt) gegen die rotierende Schleifscheibe gedrückt wird, sondern auf einer Unterlage zwischen zwei sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten drehenden Scheiben geführt wird. Durch geeignete, beliebig einzustellende Schrägstellung der einen Scheibe wird gleichzeitig

der Schlauchkupplung erfolgt durch den Indexstift. Die Welle mit dem Werkzeughalter 10 wird in der Ruhestellung in der Klaue 11 abgelegt. Der Anschluß der Maschine erfolgt durch das Kabel 12 und den Schalter 13.

Derartige Maschinen eignen sich u. a. auch vorzüglich zum Schleifen und Polieren von Gesenken, Preßformen für Kunstharze u. dgl. und werden in stärkerer Ausführung überall dort verwendet, wo es wegen des großen Gewichtes oder der sperrigen oder voluminösen Form der zu schleifenden oder zu polierenden Teile nicht möglich ist, diese an die Schleif- bzw. Polierscheibe heranzuführen.

2. Das Schleifen und Polieren von Rohren.

Zum Schleifen runder Gegenstände wird meist ein endloses Band

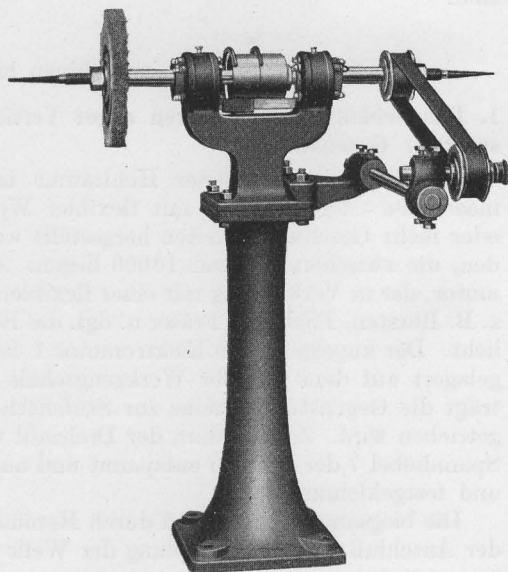


Abb. 277.

der erforderliche Vorschub erzielt. Die Abb. 278 und 279 zeigen schematisch den Vorgang beim spitzenlosen Schleifen, und zwar Abb. 278 eine Darstellung des Schleifprozesses und Abb. 279 die Stellung der Scheibe für den Vorschub.

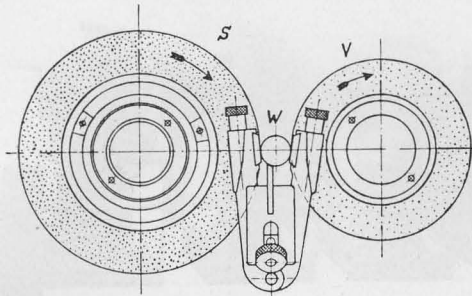


Abb. 278.

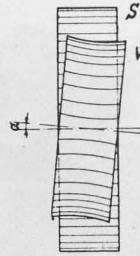


Abb. 279.

Abb. 280 zeigt eine spitzenlose Rundschleif- und Poliermaschine für Rohre und Stangenmaterial¹⁾.

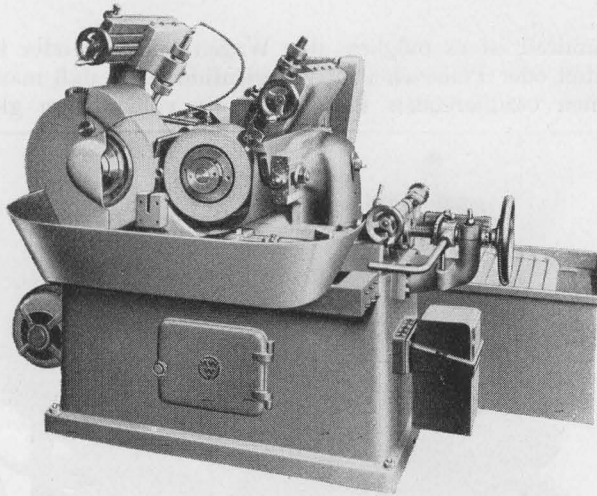


Abb. 280.

Da die handelsüblichen Stahlrohrqualitäten in den meisten Fällen in drei, vier oder fünf Arbeitsgängen geschliffen werden müssen, so empfiehlt sich bei größerer Produktion die Anschaffung einer mehrfach gekuppelten Maschine, da dieselbe, ebenso wie bei den einfachen Maschinen, von einem Arbeiter bedient werden kann (Abb. 281¹⁾).

Spitzenlos schleifen lassen sich natürlich auch andere, rohrförmige Teile, wie Schrauben, Bolzen, Spiralbohrer und ähnliche Teile, wie aus Abb. 282 hervorgeht¹⁾.

3. Das Schleifen und Polieren von Profilmaterial in Stangen.

Zu diesem Zweck eignet sich eine Schleif- und Poliermaschine nach Abb. 283²⁾, die zum einseitigen Schleifen, Bürsten und Polieren dieses und ähnlichen Materials dient.

¹⁾ Hersteller: Herminghausen-Werke G. m. b. H., Hannover-Wülfel.

²⁾ Hersteller: Proll & Lohmann Maschinenfabrik, Hagen i. W.

Die zu bearbeitenden Profile werden hierbei auf einen Wagen gespannt, welcher von Hand mittels Handrad unter den zwei nebeneinanderliegenden Schleifbürsten oder Polierscheiben geführt wird; der Wagen ist durch Rollen abgestützt.

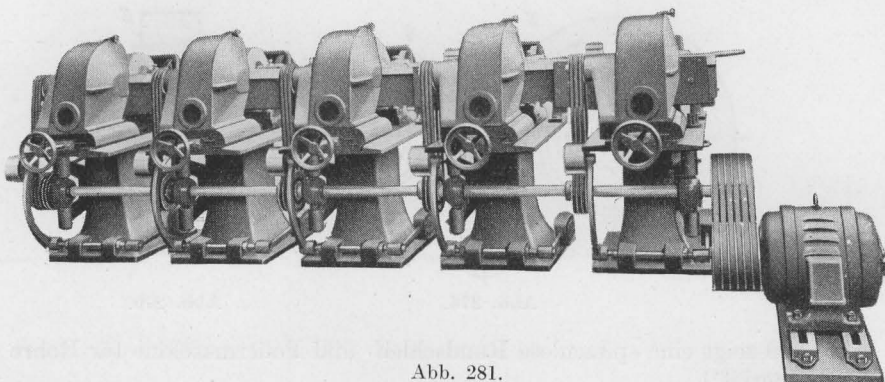


Abb. 281.

Mit dem Handrad ist es möglich, den Wagen schneller oder langsamer unter den Schleifbürsten oder Polierscheiben vorbeizuführen, so daß man bei der gleichfalls vorgesehenen oszillierenden Bewegung eine vollkommen gleichmäßige Be-

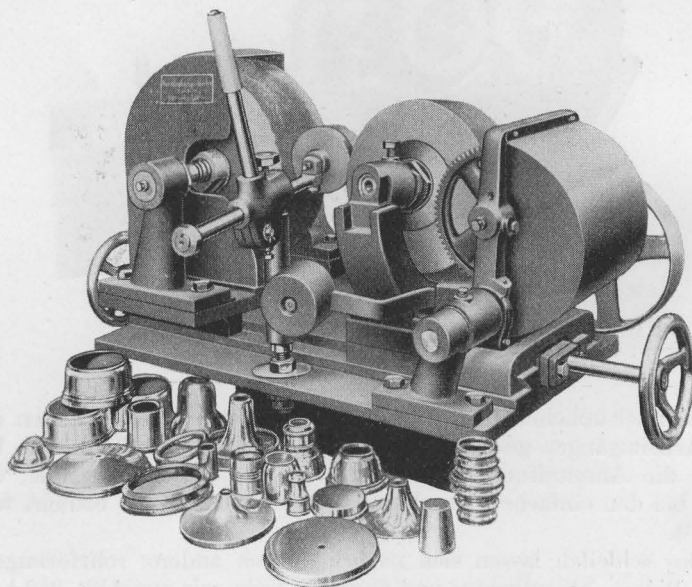


Abb. 282.

arbeitung der Oberfläche erreicht. Wenn Profile, gepreßt oder gezogen, an den Seiten poliert werden sollen, sind besondere Holzunterlagen auf den Tisch zu legen, während Flach- und Vierkantmaterial direkt auf den Tisch gelegt werden kann. Andere flache Teile, z. B. lange Scharniere für Klaviere, werden in einer besonderen,

entsprechend ausgesparten Unterlage eingelegt, wobei natürlich eine ganze Anzahl solcher Teile nebeneinander gelegt wird. Derartige Maschinen werden für die Bearbeitung von $3\frac{1}{2}$ m und auch von 7 m langem Profilmaterial gebaut.

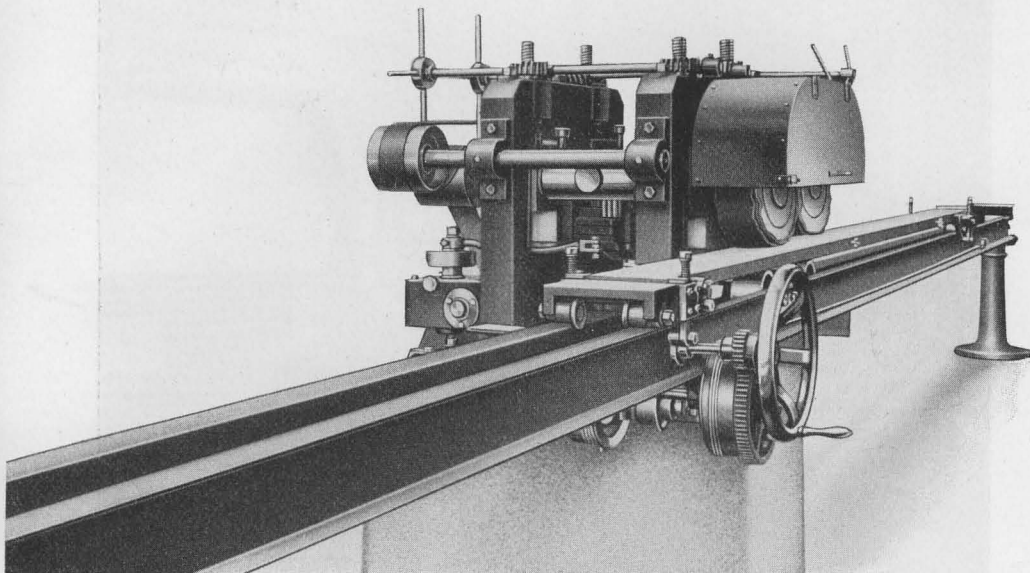


Abb. 283.

4. Das Schleifen und Polieren von Blechen.

Zum Schleifen von dünnen Stahlblechen wird eine besondere Art von Schleifmaschinen verwendet. Hierbei wird das zu schleifende Blech auf einen Schleiftisch gelegt und meist von Hand zwischen diesem Tisch und der darüber gelagerten breiten Schleifwalze aus Holz, die mit Schmirgel beleimt ist, hin- und hergezogen. Mittels eines Handrades kann man die Welle, auf die die Schleifwalze gelegt ist, auf- und abbewegen und so einen größeren oder kleineren Druck der rotierenden Walze gegen die zu schleifende Oberfläche des Bleches einstellen. Abb. 284 zeigt die Ansicht einer Blechschleiferei, die mit derartigen Maschinen ausgerüstet ist.

Während die letztbeschriebene Maschine im allgemeinen zum Feinschleifen dünner, sogenannter doppelt dekaptierter Stahlbleche zum Zwecke der nachfolgenden galvanischen Veredlung nach vorausgehender Behandlung an Zirkularfaserbürsten mit Schmirgel und Öl dient, werden dünne Zinkbleche bzw. auch dünne Messing- und Kupferbleche direkt an Schwabbelscheiben auf Hochglanz mit Wiener Kalk und Stearinöl poliert. Bekanntlich werden solche dünnen Bleche, insbesondere Zinkbleche, für die verschiedenartigsten Zwecke in großem Maßstabe hochglänzend vernickelt und in der Metallwarenindustrie verarbeitet.

Das Polieren solcher dünnen Bleche wird auf folgende Art vorgenommen: Die Bleche werden auf ein glatt gehobeltes Brett gelegt, welches der Arbeiter mit den Knien an die rotierende Scheibe oder Bürste andrückt und bearbeitet. Sind die Bleche roh, so erfordern sie ein vorheriges Bürsten mit feinem Schmirgel oder Bimsmehl und Öl. Die zum Vernickeln bestimmten Bleche kommen meist schon blank gewalzt aus dem Walzwerk. Sie brauchen nur gegläntzt zu werden, was, wie schon erwähnt, an Polierscheiben aus Tuch oder Nessel und unter Zuhilfenahme von Wiener Kalk und Stearinöl, abwechselnd auf die Bleche aufgetragen, erfolgt.

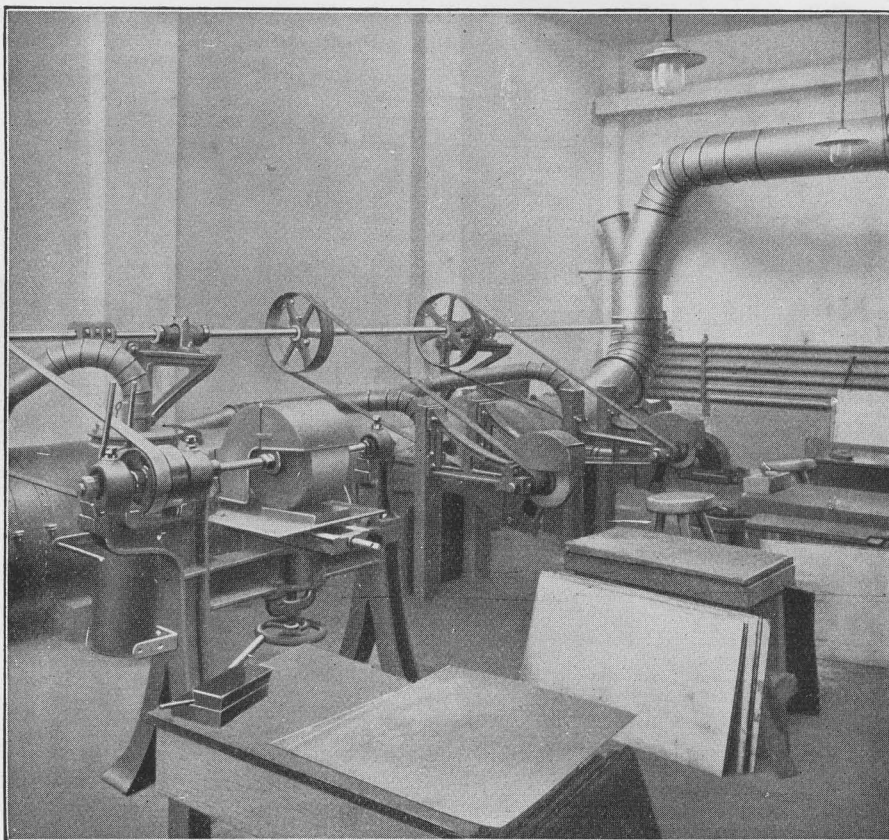


Abb. 284.

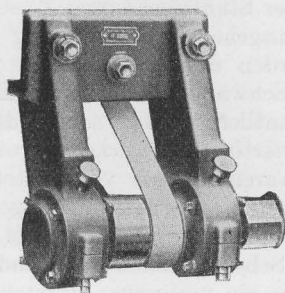


Abb. 285.

Für diese Blechbearbeitung dienen Poliermaschinen der Abb. 285¹⁾, die an einem waagerechten, eisernen Träger angeschraubt sind. Unterhalb der Maschine muß genügend Platz vorhanden sein, damit das auf einem Brett liegende Blech von unten gegen die Schwabbel oder Zirkularbürste gedrückt werden kann.

Zum Schleifen, Vor- und Hochglanzpolieren, wie auch zum Bürsten stärkerer Bleche oder Metallplatten aller Art eignen sich Schleifmaschinen nach Abb. 286²⁾, bei denen das zu bearbeitende Blech mittels einer Exzentersternvorrichtung auf dem plan gehobelten und geschliffenen Tisch fest gespannt wird, dessen Länge und Breite verschieden groß sein kann. Diese Blechschleifmaschinen werden für

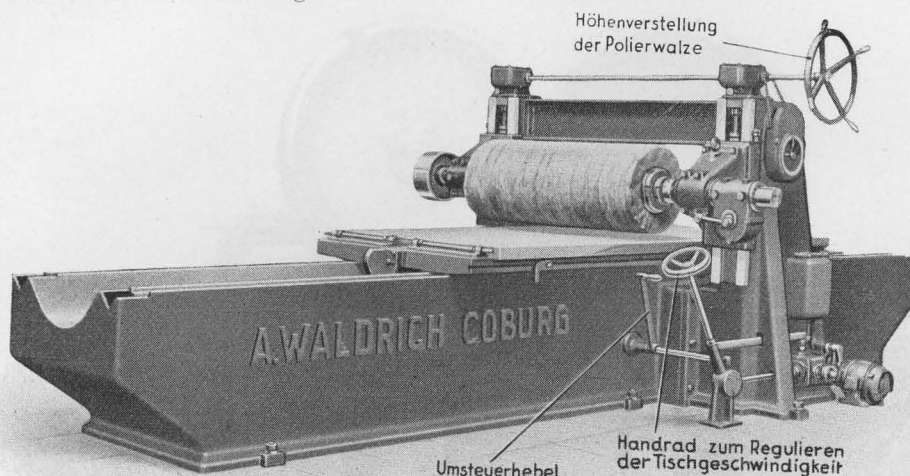


Abb. 286.

Tischabmessungen von 600, 800, 1000 und 1250 mm Breite, sowie 1500 bis 3000 mm Länge gebaut. Der Tischvorschub ist stufenlos regulierbar. Die Tischbewegung erfolgt durch Öldruck, welcher von einer in die Maschine eingebauten Ölpumpe mit veränderlicher Fördermenge erzeugt wird. Durch Drehen eines Handrades kann die Tischgeschwindigkeit beliebig und stufenlos reguliert werden, so daß die Maschine sich für alle möglichen Zwecke verwenden läßt. Die Umkehr der Tischbewegung erfolgt automatisch durch einstellbare Anschläge oder von Hand.

5. Das Schleifen und Polieren von Messern und sonstigen Schneidinstrumenten.

Das Schleifen und Polieren von Messern und anderen Schneidwerkzeugen geschieht meistens in folgender Weise:

1. Das Vorschleifen der rohen Messerklingen u. dgl. erfolgt auf nassem Wege auf einem sogenannten siebenfüßigen roten Sandstein, der entsprechend gelagert und mit Riemenantrieb versehen ist. Die Schleifsteingarnitur für diesen Zweck besteht aus zwei Lagerstühlen, die mit Ringschmierlagern versehen sind, und einer Achse aus SM-Stahl mit eingedrehten Lagerstellen, dem siebenfüßigen Sandstein, ca. 200–225 cm Durchmesser, sowie 4 Paar Fest- und Losscheiben, zirka 400, 600, 800 und 1000 mm Durchmesser. Diese

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

²⁾ Hersteller: Adolf Waldrich, Coburg.

dienen zur Erzielung einer gleichmäßigen Umfangsgeschwindigkeit bei allmählichem Verschleiß des Steines.

Der hierzu erforderliche rote, weiche Sandstein stammt aus der Trierer Gegend und kommt nur für diesen Zweck in Frage.

2. Die sogenannten Kröpfe, d. h. die Wülste, bis zu der die Messerhefte gehen, werden auf weißem, englischem Stein von ca. 80 cm Durchmesser und 10 cm Breite geschliffen, und zwar auf trockenem Wege; ebenso wird der Rücken des Messers auf diesem englischen Stein geschliffen.

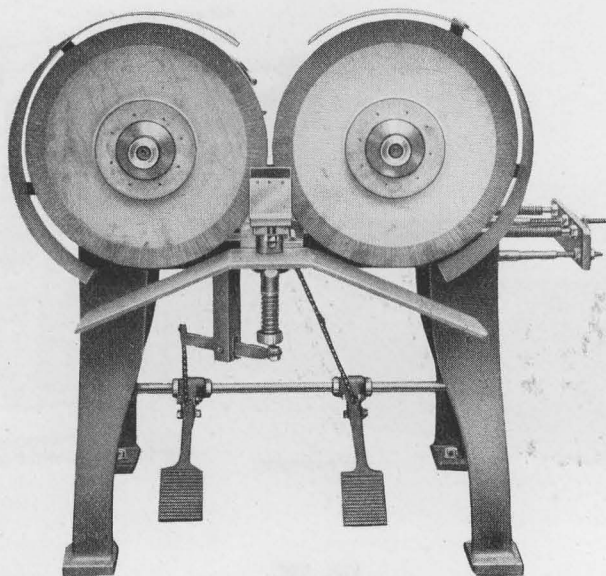


Abb. 287.

3. Als nächster Arbeitsgang folgt das „Grobschleifen“ der Klingen, um die Steinstriche herauszubringen. Es erfolgt dies auf belederten Pappelholzscheiben mit den Abmessungen von ca. 700×30 mm unter Verwendung von aufgeleimten Feuerschmirgel Nr. 80, und zwar trocken ohne Öl.

Nunmehr folgt als nächster Arbeitsgang das „Feinschleifen“, das wiederum in drei Arbeitsstufen zerfällt:

4. a) Der erste Feinschliff erfolgt mittels feinem Körnerschmirgel Nr. 140 auf Pappelholzscheiben, ca. 700×30 mm, die mit sogenanntem Feinpließleder beleimt sind. Es wird hier mit Rüböl geschliffen und die gleiche Schmirgelsorte in das Öl eingerührt, damit die Scheibe nicht verbrennt.
- b) Nunmehr folgt ein Feinpolieren mit geschlammtem Schmirgel Nr. 0, ebenfalls unter Verwendung einer Pappelholzscheibe, die mit Feinpließleder beleimt ist, unter Verwendung von Rüböl. Hierbei wird zweckmäßig eine Scheibe von 550×330 mm verwendet. Auch in diesem Falle wird in das Rüböl die gleiche Schmirgelsorte eingerührt, um ein Anbrennen der Scheibe zu verhindern.
- c) Hierauf folgt als letzte Operation das „Blaupolieren“ der Klingen, und zwar auf einer abgeschrägten, mit Feinpließleder beleimten Pappelholz-

scheibe, Abmessungen ca. 600×400 mm, gleichfalls unter Verwendung von Rüböl und darin eingerührtem Schmirgel Nr. 0000.

Für das Pließten von Messerklingen aller Art und anderer flacher Gegenstände werden auch Poliermaschinen hergestellt, die ein zweiseitiges Polieren der Klingen ermöglichen.

Hierbei werden die Messerklingen u. dgl. mit der Hand zwischen die beiden Polierscheiben gehalten (vgl. Abb. 287)¹⁾. Die linke Polierscheibe steht fest, während die rechte beweglich ist. Durch Fußtritt auf den rechten Hebel wird die bewegliche Scheibe der feststehenden genähert, und zwar mehr oder minder je nach Stärke des Druckes. Gleichzeitig wird die Messerklinge in Längsrichtung zwischen den beiden Polierscheiben hin- und hergezogen. Der linke Fußtritt dient dazu, die vor den Scheiben befindlichen Messerauflagen, je nach Stärke des Druckes, mehr oder weniger zu heben und zu senken.

6. Das Schleifen von Schlittschuhläufen, Haarschneidemaschinen u. dgl.

Schleifmaschinen für diesen Zweck sollen geeignet sein, einen Langhohl-, Querhohl- und Planschliff damit zu erzielen. Dementsprechend sind solche Schleifmaschinen mit einer horizontal laufenden Schleifscheibe für den Querhohlschliff und einer vertikal laufenden Welle für den Langhohlschliff versehen (Abb. 288)²⁾.

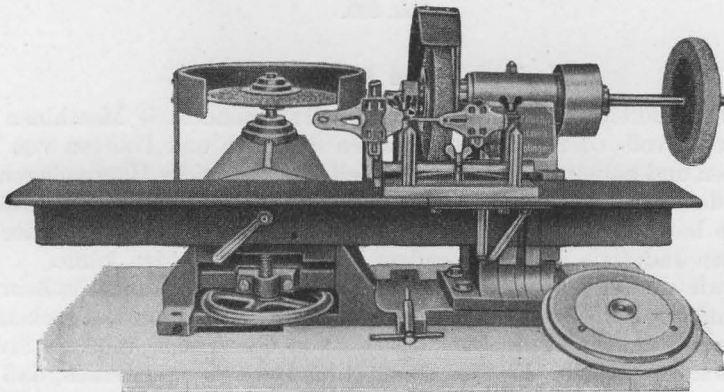


Abb. 288.

Der Arbeitstisch selbst ist geteilt; die rechte Hälfte festsitzend für den Querhohlschliff, die linke Hälfte für den Langhohlschliff, durch Handrad nach oben und unten verstellbar, beiderseits schwenkbar und in jeder Richtung feststellbar (Abb. 289)²⁾.

Zur Bearbeitung von Schlittschuhen gehört eine besondere Schleifkluppe, die aus folgenden Teilen besteht:

1. Einer starken unteren Auflegeschiene, 275×120 mm;
2. einer mit Scharnier beweglichen, federnden Grundplatte, auf welcher die Haltevorrichtung, aus zwei Säulen bestehend, montiert ist;
3. zwei starken, viereckigen Säulen, eine davon festsitzend, die andere nach rechts und links verstellbar, um alle Schlittschuhgrößen mit oder ohne Stiefel einspannen zu können;

¹⁾ Hersteller: E. Siepmann & Co., Solingen.

²⁾ Hersteller: Louis Perlmann, Leipzig.

4. die bewegliche Säule ist mit Einstell- und Regulierschrauben versehen, damit bei ungleich breiten Schlittschuhläufen der Lang- oder Querhohlschliff genau auf die Mitte des Laufes einzustellen ist;
5. zwei paar in Fasson ausgearbeiteten Haltebacken, die das Einspannen der verschiedenartigsten Schlittschuhsysteme erleichtern.

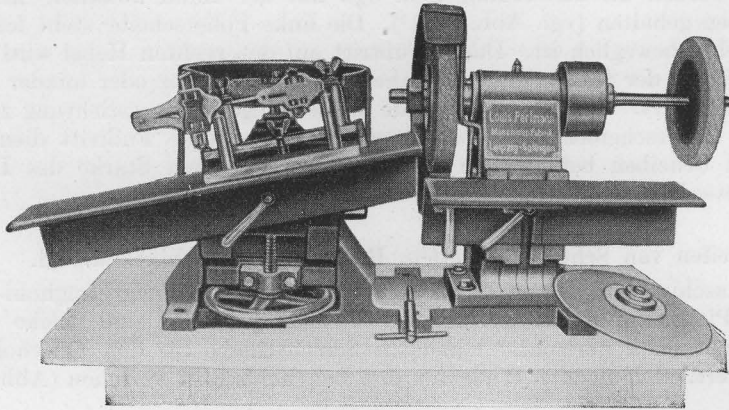


Abb. 289.

VIII. Schleif- und Polierautomaten.

Unter dieser Bezeichnung sind in der Metallwarenindustrie Maschinen im Gebrauch, die zum voll- oder halbautomatischen Schleifen und Polieren von Massenartikeln dienen und naturgemäß billigere Arbeit als das übliche Handpolieren leisten. Es liegt auf der Hand, daß nur völlig gleichartige und gleichgroße Gegenstände auf diesem Wege bearbeitet werden können, eine Forderung aber, die von der metallverarbeitenden Industrie in weitgehendem Maße erfüllt werden kann.

Denken wir nur an das Polieren von Fahrrad- und Automobilscheinwerfern, Lampenfassungen und Gehäusen, Löffeln, Messern und Gabeln, Glockenschalen, Flaschenverschlüssen, Fahrradnaben u. a. m., von denen viele tausend Stück täglich poliert werden müssen. Es wird daher ohne weiteres verständlich, daß die Bestrebungen der Metallwarenindustrie darauf gerichtet sind, in gleicher Weise wie das Galvanisieren selbst auch das Schleifen und Polieren automatisch oder wenigstens halbautomatisch zu gestalten, wodurch nicht allein viel Handarbeit gespart, sondern auch eine weitgehende Verbilligung der Fertigerzeugnisse erzielt wird.

1. Putzautomaten für runde Massenartikel.

Bei der Fertigung von Massengegenständen, vorwiegend in der Form von zylindrischen, einseitig geschlossenen Hohlkörpern aus Stahl, kommt es häufig vor, daß an der Oberfläche der Gegenstände Schichten gebildet werden, die von dem vorausgegangenen Druck- oder Ziehprozeß herrühren. Soll auf derartigen Massengegenständen ein festhaftender galvanischer Niederschlag angebracht werden, so ist die sorgfältige Entfernung dieser Schichten unbedingt erforderlich, um eine metallisch reine Oberfläche als Grundlage für den galvanischen Überzug zu schaffen. Für diesen Zweck werden sogenannte Putzautomaten¹⁾ in den Handel gebracht, deren Wirkungsweise ähnlich wie die der Schleifautomaten ist. Abweichend von den

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

letzteren wird jedoch bei den Putzautomaten keine starre Schmirgel- oder Schleifscheibe, sondern Schmirgelpulver für die Bearbeitung der zu reinigenden Oberfläche verwendet, und zwar sowohl in trockener Form, als auch mit Öl oder Bohrwasser zu einer Paste angerührt.

Der Arbeitsgang ist bei den Putzautomaten für die Behandlung von zylindrischen einseitig geschlossenen Hohlkörpern aufgeteilt in das Putzen der äußeren und der inneren Mantelfläche, sowie der inneren Bodenfläche der Körper. Das Putzen der äußeren Bodenfläche derartiger Hohlkörper ist im allgemeinen nicht erforderlich, da hierfür gewöhnlich eine spanabhebende Bearbeitung (mit Hilfe von Drehbänken) vorgenommen und dadurch eine metallisch reine Fläche geschaffen wird. Naturgemäß ist das Anwendungsgebiet der Putzautomaten nicht nur auf die Neufertigung der genannten Gegenstände beschränkt. Sie können gleichfalls benutzt werden, um Schmutz- und Oxydschichten u. dgl. zu entfernen, d. h. um die Hohlkörper zu reinigen und dadurch wieder verwendungsfähig zu machen.

Der Aufbau der Putzautomaten erfolgt zum Zwecke der größtmöglichen Leistungssteigerung in mehrspindiger Anordnung, und zwar werden für gewöhnlich drei senkrecht stehende Arbeitsspindeln vorgesehen. Abb. 290 stellt einen derartigen Putzautomaten zur Bearbeitung der inneren Bodenfläche einseitig geschlossener Hohlkörper dar.

Bei diesen Automaten wird als Putzmittelträger ein auf die Arbeitsspindel gesetzter auswechselbarer Putzkopf aus Filz verwendet, dessen Form der inneren Bodenform der Hohlkörper entspricht. Der eigentliche Arbeitsgang des Putzens spielt sich automatisch ab. Die Hohlkörper werden in zweckentsprechend ausgebildete Spannvorrichtungen von Hand eingesetzt und darauf der Putzvorgang durch Betätigung eines Druckknopfschalters eingeleitet. Der notwendige Andruck der zu putzenden Bodenfläche gegen den Putzkopf wird durch eine Preßluft-Hubvorrichtung bewirkt, die das eingespannte Werkstück nach oben gegen den Putzkopf drückt.

Durch ein in die Preßluftleitung der Hubvorrichtung eingebautes Zeitrelais kann die Putzdauer innerhalb gewisser Grenzen reguliert werden. Nach Ablauf der am Zeitrelais eingestellten Putzdauer fährt das auf der Hubvorrichtung eingespannte Werkstück selbsttätig wieder nach unten und wird aus der Spannvorrichtung entnommen. Die Anordnung mehrerer Putzspindeln nebeneinander ermöglicht die gleichzeitige Bedienung durch einen Arbeiter, so daß eine verhältnismäßig große Stückzahl mit einer Maschine geputzt werden kann.

Bei den Automaten für das Putzen der inneren bzw. der äußeren Mantelfläche der Hohlkörper kommen an Stelle des Formputzkopfes Fliehkraft-Putzwerkzeuge zur Anwendung. Diese Werkzeuge sind mit mehreren Putzbacken, ebenfalls aus Filz oder Leder oder einem ähnlichen geeigneten Werkstoff, versehen. Der erforderliche Andruck der Putzbacken gegen die Mantelfläche der Hohlkörper wird durch

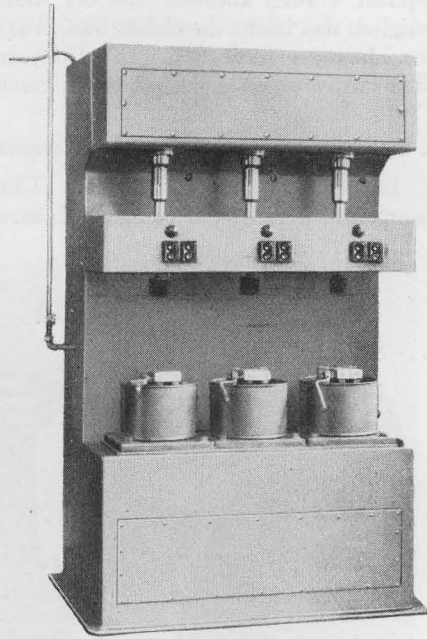


Abb. 290.

die bei der Rotation der Arbeitsspindel auftretende Fliehkraft erzeugt. Im übrigen wird auch bei diesen Putzautomaten der eigentliche Arbeitsgang durch einen Druckknopfschalter eingeleitet und die Putzdauer durch das Zeitrelais der Preßluft-Hubvorrichtungen reguliert.

Die oben erläuterten Putzautomaten werden in mehreren Größen hergestellt, und zwar für Werkstücke bis zu 1100 mm Länge und bis zu 250 mm größtem Außendurchmesser. Die einzelnen Typen der Putzautomaten sind so eingerichtet, daß Hohlkörper von verschiedenen Größen innerhalb eines bestimmten Bereiches damit geputzt werden können. Bei der Änderung der Abmessungen des Werkstückes ist lediglich das leicht durchführbare Auswechseln des Putzwerkzeuges und der Spannvorrichtung erforderlich. Der für jede Putzspindel vorgesehene elektromotorische Einzelantrieb gewährleistet die wirtschaftliche Ausnützung des Putzautomaten.

2. Polierautomaten für runde Massenartikel.

In der Automobil-, Fahrrad-, Uhrenindustrie usw. lassen sich Laternen- und Lampenkörper, Glockenschalen, Fahrradnaben und sonstige Fahrradteile, Ringe und

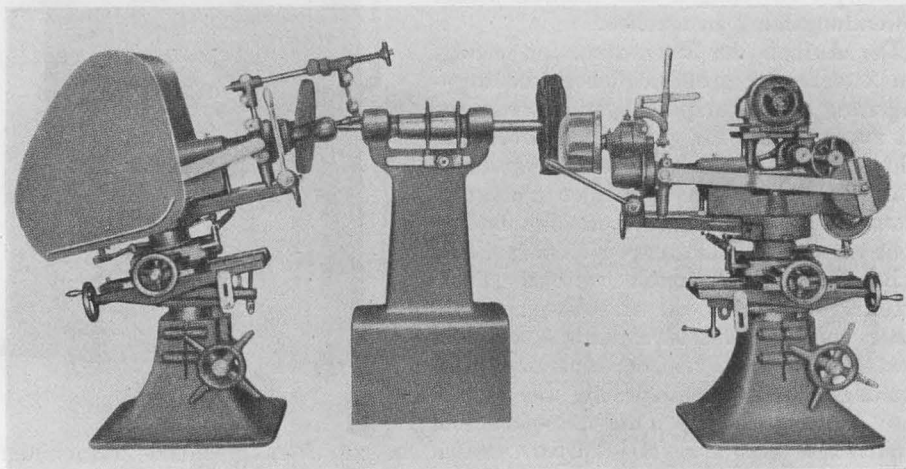


Abb. 291.

Gehäuse, Becher, Verschraubungen, Dosen, Knöpfe, Fassungen, runde Armaturen und Beschlagteile usw. einwandfrei bei stets gleichmäßigem Ergebnis voll- oder halbautomatisch schleifen und polieren. Die Abb. 291¹⁾ zeigt zunächst die halbautomatische Bearbeitung runder Hohl- und Flachkörper, wobei nur das Wechseln der Arbeitsstücke von Hand erfolgt. Diese Maschinen werden für links- und rechtsseitige Bearbeitung geliefert und vor einer normalen Schleif- und Poliermaschine oder einem Schleif- und Poliermotor aufgestellt.

Die Arbeitsspindel mit dem an einem geeigneten Futter aufgesteckten Arbeitsstück erhält zwangsläufig durch ein Stirnrädergetriebe eine langsame Umdrehung. Um gleichzeitig eine einstellbare Längsbewegung durch eine Hubscheibe bis zu 150 mm zum Vorbeiführen der Werkstücke vor der Schleif- oder Polierscheibe bei der Hubbewegung auszuführen, folgt eine im Spindelkopf vorgesehene Rolle einem darunter angebrachten Formlineal, so daß bei profilierten, runden Körpern ein

¹⁾ Hersteller: Kelm & Daniel, Berlin NW 87.

ganz exaktes kopiermäßiges Vorbeiführen vor der Schleifscheibe erfolgt. Hierbei steht der Werkstückträger unter einem einstellbaren Federzug, um einen elastischen Angriff der Scheibe zu ermöglichen. Nach festgelegter Schleifdauer erfolgt durch Einstellung einer besonderen Nockenscheibe ein automatisches Abschwanken des oberen Werkstückträgers von der Schleifscheibe. Beim Abschwanken wird gleichzeitig das Getriebe selbsttätig entkuppelt, so daß die Arbeitsstücke bei völligem Stillstand bequem und völlig gefahrlos gewechselt werden können. Nach einfachem Rückschwenken des Kopfes wird das Getriebe selbsttätig eingerückt, wodurch der Schleif- bzw. Polierprozeß sofort wieder einsetzt.

Eine Fortbildung dieser halbautomatischen Schleif- und Poliermaschinen für die gleichen Artikel ist der dreispindelige Polierautomat, der, wie Abb. 292¹⁾ zeigt, einen dreispindeligen Revolverkopf besitzt, der drei Werkstückträger für die aufzusetzenden Arbeitsstücke automatisch in einem einstellbaren Zeittempo an die Schleif- bzw. Polierscheibe drückt und wieder hinwegführt.

Der Schleif- und Polierprozeß erfolgt hierbei ununterbrochen ohne Leerlauf, und die Bedienung dieser Automaten beschränkt sich darauf, nur die Artikel auf den Werkstückträger aufzusetzen und die bearbeiteten Teile davon wegzunehmen. Durch die beliebig einzustellende Schräg- und Winkelstellung der Maschine wird erreicht, daß auch bei fassonierten Rundkörpern alle Konturen von der Scheibe gründlich erfaßt werden. Die Werkstücke selbst führen selbsttätig eine axiale Bewegung aus und werden auf expandierende Patronen mit Federdruck lose aufgesetzt, die selbsttätig ge- oder entspannt und elastisch — durch einstellbaren Federdruck regulierbar — gegen die Schleif- oder Polierscheibe gedrückt werden. Der Gesamtantrieb des Automaten erfolgt durch einen aufmontierten Elektromotor. Damit keine Arbeitspausen durch periodische Zuführung der Schleif- oder Polierpaste entstehen, erfolgt diese ebenfalls selbsttätig durch Druck auf ein Fußpedal, so daß beide Hände für die Bedienung der Maschine frei bleiben.

Der vorbeschriebene Polierautomat eignet sich aber nur für die Außenbearbeitung von verhältnismäßig flachen Massenartikeln, von denen eine Anzahl in den Abb. 293 bis 298 skizziert ist, unter gleichzeitiger Angabe der Stückzahl, die sich mit einem solchen Automaten beim Polieren der Außenseite erzielen läßt.

In der Praxis liegen jedoch vielfach auch tiefere Hohlkörper vor, für die ein besonders kräftiger Schleif- und Polierautomat laut Abb. 299¹⁾ konstruiert wurde.

Dieser eignet sich zum Schleifen und Polieren für Arbeitslängen bis zu 350 mm und kann auch für die Innenbearbeitung tiefer Hohlkörper vorteilhaft benutzt werden. Er dient zur Aufnahme und richtigen Führung beliebig fassonierter Rotationskörper an die rotierenden Schleif- und Polierscheiben und ist mit elektrischem

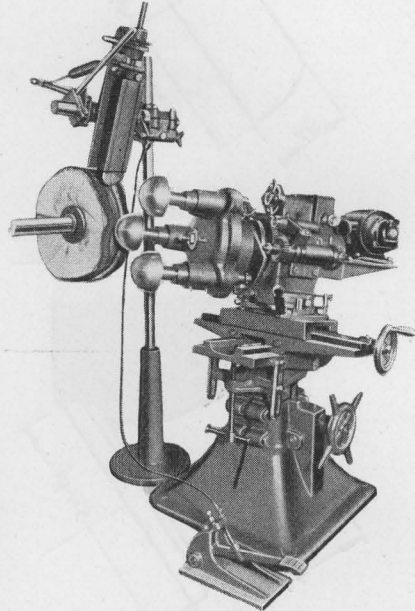


Abb. 292.

¹⁾ Hersteller: Kelm & Daniel, Berlin NW 87.

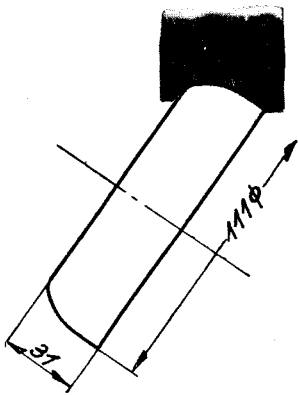


Abb. 293.
Laternen-Glasring
Messing Polieren 9–12 Stck. per Min.
Nickel Polieren 15–18 Stck. per Min.

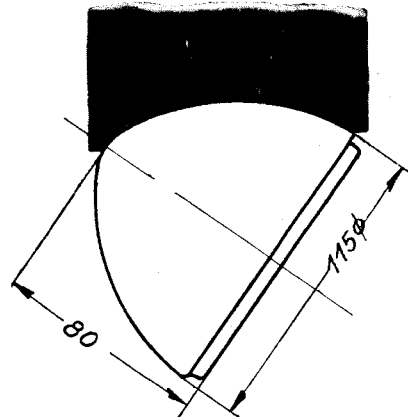


Abb. 294.
Fahradlampen-Gehäuse
Nickel Polieren ca. 6 Stck. per Min.

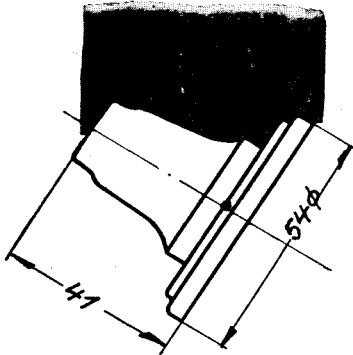


Abb. 295.
Fahrad-Dynamo-Deckel
Messing Polieren 6–9 Stck. per Min.
Nickel Polieren 15 Stck. per Min.

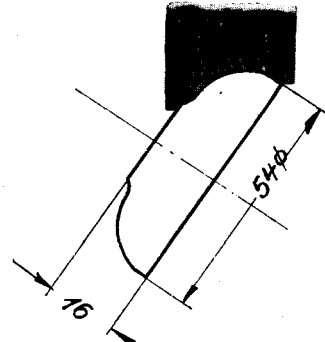


Abb. 296.
Schalter-Kappe
Messing Polieren 12–15 Stck. per Min.

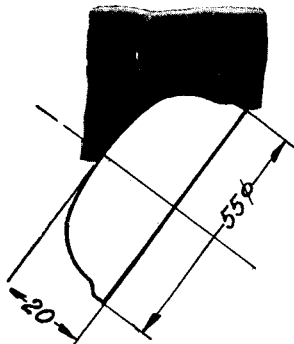


Abb. 297.
Fahrad-Glockenschalen
Bürsten m. Fibrebürsten 12 Stck. p. Min.
Nickel Polieren 12–15 Stck. per Min.

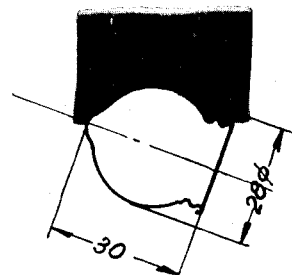


Abb. 298.
Flaschenverschlüsse
Messing Polieren 18–24 Stck. per Min.

Einzelantrieb versehen. Zum bequemen Wechseln der Werkstücke ist die Maschine seitlich von der ununterbrochen laufenden Polierscheibe abzuschwenken, wodurch gleichzeitig das Getriebe stillgesetzt wird. Nach der Beschickung genügt ein ganz leichter Druck auf den langen Schalthebel zur selbsttätigen Anschwenkung in die eingestellte unveränderte Arbeitsstellung gegen die Schleif- bzw. Polierscheibe und zur Einschaltung aller übrigen Selbstgänge. In der gleichen Weise wie das Anschwenken erfolgt das Abschwanken. Nach Beendigung der eingestellten Be-

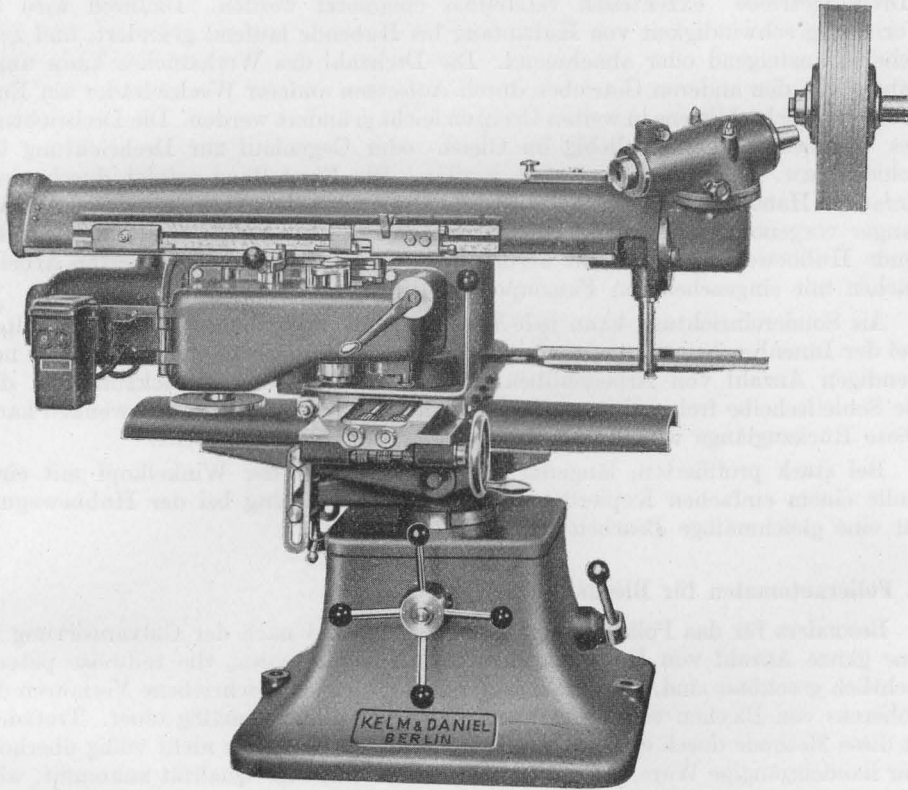


Abb. 299.

arbeitungsdauer mit Hilfe desselben Handhebels kann, unabhängig von der Zeiteinstellung, jederzeit und an beliebiger Stelle der ganze Arbeitsgang sofort unterbrochen und die Maschine in abgeschwenkter Stellung still gesetzt werden.

Der Universalkopf, der mittels einer geeigneten Spannvorrichtung das Werkstück aufnimmt, ist mit Rücksicht auf die hohe Beanspruchung besonders kräftig ausgeführt und läßt sich in jeder notwendigen Schräg- und Winkellage fest einstellen, um dem Werkstück die günstigste Stellung zum besten Angriff der Polier- bzw. Schleifscheibe zu geben. Die starke, durchbohrte Hauptspindel läuft in Rollslagern und ist mit übergreifender Staubkappe und sorgsamer Abdichtung versehen.

Für lange Werkstücke, die zweckmäßig am anderen Ende eine Unterstützung erhalten sollen, kann im Winkelpf ein einstellbarer Gegenhalter vorgesehen werden.

Der Arbeitshub ist von 30 bis 350 mm Länge bequem durch Verschieben von zwei Anschlägen einstellbar. Die Vorschubgeschwindigkeit des Werkstückschlittens

erfolgt gleichmäßig, mit kurzer Verzögerung an den Umkehrenden. Durch Umstecken bzw. Auswechseln von Zahnrädern auf der Rückseite der Maschine lassen sich diese Geschwindigkeiten in gewissen Grenzen leicht ändern. Bei der Bearbeitung größerer scheibenförmiger oder kegelförmiger Werkstücke mit erheblichen Unterschieden der Arbeitsfläche kann eine zu- oder abnehmende Vorschubgeschwindigkeit erreicht werden, damit die Schlittenbewegung den jeweiligen Betriebsbedingungen richtig angepaßt ist. Hierzu kann an Stelle der üblichen Wechselräder ein „Dreiradgetriebe“ exzentrisch verstellbar eingesetzt werden. Dadurch wird die Vorschubgeschwindigkeit von Hubanfang bis Hubende laufend geändert, und zwar beliebig ansteigend oder abnehmend. Die Drehzahl des Werkstückes kann unabhängig von den anderen Getrieben durch Aufsetzen anderer Wechselräder am Ende des Werkstückschlittens in weiten Grenzen leicht geändert werden. Die Drehrichtung des Werkstückes kann beliebig im Gleich- oder Gegenlauf zur Drehrichtung der Schleif- bzw. Polierscheibe gewählt werden. Die Einstellung erfolgt durch einen einfachen Handschieber. Diese Änderung kann auch jederzeit während des Arbeitsganges vorgenommen werden. In einfacher Weise kann ferner eine kurze oszillierende Hubbewegung eingestellt werden, wie es z. B. bei stark fassonierten Arbeitsflächen mit eingearbeiteten Fassonpolierscheiben erwünscht ist.

Als Sondereinrichtung kann jede Maschine einen zusätzlichen Rückzug erhalten. Bei der Innenbearbeitung tiefer Hohlkörper ist es erforderlich, zum Schluß der notwendigen Anzahl von Arbeitshüben das Werkstück soweit zurückzuziehen, daß die Schleifscheibe freigegeben wird, damit die Maschine seitlich abschnwenken kann. Diese Rückzuglänge wird durch einen dritten Anschlag eingestellt.

Bei stark profilierten, längeren Werkstücken folgt der Winkelkopf mit einer Rolle einem einfachen Kopierlineal zur richtigen Führung bei der Hubbewegung für eine gleichmäßige Bearbeitung.

3. Polierautomaten für Bleche.

Besonders für das Polieren dünner Bleche vor und nach der Galvanisierung ist eine ganze Anzahl von Konstruktionen für Halbautomaten, die teilweise patentrechtlich geschützt sind, entwickelt worden. Das früher beschriebene Verfahren des Polierens von Blechen von Hand ist naturgemäß verhältnismäßig teuer. Trotzdem ist diese Methode durch eine automatisch arbeitende Maschine nicht völlig überholt. Für handelsgängige Ware, bei der es nicht auf erstklassige Qualität ankommt, wird man aber das automatische Blechpolieren vorziehen, das in der Praxis auch schon weitgehend eingeführt ist. Auch hier werden die Bleche unter einer oder mehreren rotierenden walzenförmigen Schleif- oder Polierbürsten vorbeigeführt. Die Walzenachse derselben ist meist in einem kleinen Winkel zur Kante des durchlaufenden Bleches verstellt und die Schleifwalzen oder Walzenschwabbeln werden durch eine Exzentervorrichtung in gewissen kleinen Zeitabschnitten hin- und herbewegt, wodurch eine ähnliche Bearbeitung erfolgt, wie sie bei der Handarbeit üblich ist. Der Unterschied gegenüber der Handarbeit besteht nur darin, daß man nicht jedes Blech von Hand bearbeiten muß, sondern daß man eine Anzahl von Blechen auf einem durchgehenden Transporttisch aufspannen kann. Hierbei passiert aber jedes Blech gleich schnell die Maschine, und auch die Schwabbeln oder Bürsten werden an solchen Stellen, die infolge ihrer Oberflächenbeschaffenheit eine intensivere oder längere Bearbeitung erfordern, keine größere Arbeit leisten, als im Durchschnitt möglich ist. Aus diesem Grunde läßt sich auch eine Qualitätsware, wie man sie durch individuelles Arbeiten von Hand erhält, mit der Maschine nicht in gleich guter Weise erzielen, es sei denn, daß man wirklich nur solche Bleche mit der Maschine bearbeitet,

welche eine vollkommen einheitlich gute, für die automatische Arbeit der Maschine gleichmäßig brauchbare Beschaffenheit aufweisen.

Die automatische Blechpoliermaschine für dünne Zinkbleche u. dgl. von ZIMMERMANN benutzt diese vorbeschriebene Arbeitsweise, bei Anwendung eines endlosen Wandertisches, der aus einzelnen Platten mit Einspannklemmen besteht, wobei jede Platte ein Blech aufnimmt. Die miteinander verbundenen Tischplatten werden automatisch unter den rotierenden Schwabbelwalzen bzw. Bürsten vorbeigeführt, wobei man einzelne Bleche, welche nicht genügend bearbeitet erscheinen,

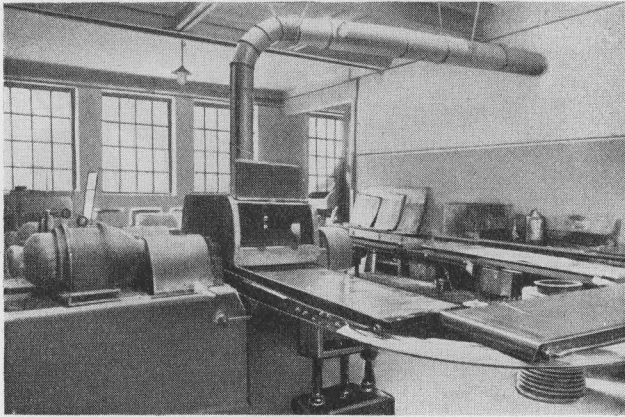


Abb. 300.

ein zweites Mal durch die Polievorrichtung laufen läßt, so daß man der individuellen Arbeitsweise nahekommt (Abb. 300).

Der Kraftbedarf solcher Blechpoliermaschinen richtet sich nach der Größe der benutzten Schleif- und Polierwalzen, die der Breite der Bleche entsprechend bis zu 70 cm durch Aneinanderfügen von Tuchresten bis zu der erforderlichen Breite zusammengesetzt und durch Endflanschen festgehalten werden. Je breiter und größer diese Walzen sind und je stärker der Druck auf die Bleche ist, um so größer ist die Kraft, die für den Antrieb der Maschine benötigt wird.

Im allgemeinen kann man für den mechanischen Antrieb solcher Blechpoliermaschinen einen Kraftbedarf von 15–25 PS annehmen. Ihre Leistungsfähigkeit ist bedeutend und man kann mit einer solchen Maschine bis zu 100 lfd. m Zinkbleche von 50 cm Breite und etwa 50 m in Messing pro 8 Stunden vorpolieren. Die gleichen Maschinen eignen sich aber auch zum Hochglanzpolieren fertig galvanisierter Bleche aller Art, z. B. für vernickelte Stahl- und Weißbleche, die mit diesen Maschinen schnell und sicher auf Hochglanz poliert werden können. Zur Bedienung einer solchen Maschine sind 1–2 Mann erforderlich.

Eine Konstruktion, welche sich für den gleichen Zweck in der Praxis gut bewährt hat, ist die in Abb. 301 dargestellte Blechpoliermaschine.

Eine große Aufspanntrommel rotiert unter einem Schwabbelpaar mit einer einstellbaren Geschwindigkeit. Die zu galvanisierenden Bleche, z. B. Weiß-, Zink-, Messingbleche usw. werden mit einer Kante auf einer an der Oberfläche der Aufspanntrommel angebrachten Einklemmvorrichtung befestigt, während sich die Aufspanntrommel in gleichmäßigem Tempo weiter bewegt. Das Festziehen der Einspannvorrichtung erfolgt selbsttätig, bei Stahl- und Weißblechen elektromagnetisch. Nach einmaligem Vorbeiführen der eingespannten Bleche unter den zwei Polier-

schwabbeln ist die Polierarbeit beendet. Auch diese Blechpoliermaschinen werden sowohl zum Vorpolieren als auch zum Nachpolieren dünner Bleche nach erfolgter Galvanisierung benutzt und haben eine sehr hohe Leistung, die sich bei Weißblechen von Normalformat auf 5 Bleche pro Minute beläuft; ihr Kraftbedarf beträgt etwa 7–8 PS.

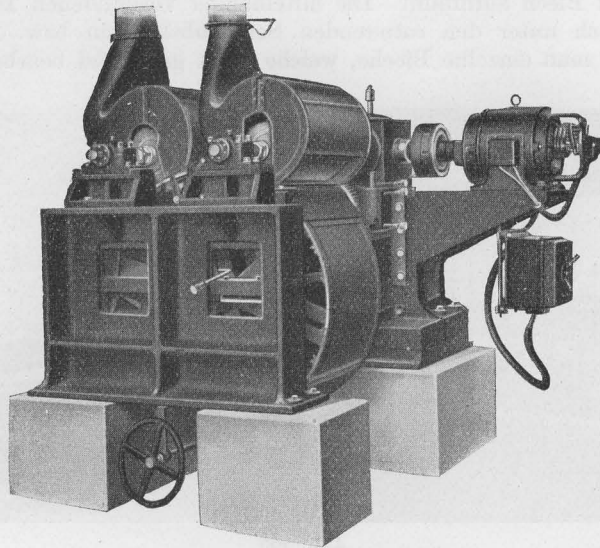


Abb. 301.

4. Schleif- und Polierautomaten für Bänder.

Für Anlagen zum Schleifen und Polieren von Bändern müssen sehr lange Räume für die Unterbringung der erforderlichen Maschinen vorhanden sein, weil meist mehrere Maschinen hintereinander die Bänder bearbeiten und außerdem der Raum für die Haspeleinrichtung vor und nach der Schleif- und Poliermaschine berücksichtigt werden muß. Für gewöhnlich hat man mit einer Baulänge für die gesamte Einrichtung von 15–20 m zu rechnen.

Meistens kann das Schleifen und Polieren der Bänder nicht in einem Arbeitsgang erfolgen, sondern die Bänder müssen zuerst geschliffen und aufgehaspelt werden und gelangen von dort nach der Poliermaschine, welche auch wieder mit einer Abhaspel- und einer Aufhaspelpvorrichtung versehen sein muß. Zum Schleifen der Bänder werden die Maschinen entweder mit Holzscheiben oder walzenartigen Filzscheiben ausgerüstet, deren Peripherie mit Schmirgel beleimt ist, oder man benutzt Eisenwalzen mit Schmirgelbelag unter Verwendung einer Leimlösung und läßt diese Walzen auf den Bändern hin- und hergleiten, wobei gleichzeitig durch einen von unten einstellbaren Tisch der Druck der Walze gegen die zu schleifenden Bänder reguliert wird. Schließlich ist auch der Weg gangbar, die Bänder durch einen Trog laufen zu lassen, in welchem sich ein Brei von Schmirgelpulver und Öl befindet, um darin die Bearbeitung mit einer Schleifbürste aus Fiber vorzunehmen. Zur Verhütung des dabei auftretenden Schmutzes durch Verspritzen des Breies müssen solche Maschinen ganz in Blech eingekapselt werden. Die Durchgangsgeschwindigkeit richtet sich sowohl nach der Oberflächenbeschaffenheit der Bänder wie nach dem benutzten Schleifmittel und der Umfangsgeschwindigkeit der Schleifwalzen. Hiervon ist auch die notwendige Bearbeitungszeit abhängig, da man die Bänder

nur so langsam durch die Maschine laufen lassen kann, daß alle Unebenheiten, Walzfehler, kleine Risse, Zunderflecken u. dgl. abgeschliffen oder abgebürstet werden. Im allgemeinen rechnet man beim Schleifen von Stahlbändern mit einer Durchgangsgeschwindigkeit von $1\frac{1}{2}$ –2 m/min, für das Polieren mit einer solchen von etwa 1–3 m/min.

Es ist üblich, Metallbänder nur einseitig zu schleifen und zu polieren, da von der gesamten Banderzeugung höchstens 10% doppelseitig poliert verlangt werden. Man projiziert deshalb solche Schleif- und Poliermaschinen im allgemeinen nur für die einseitige Bearbeitung der Bänder und läßt das Band ein zweites Mal durch

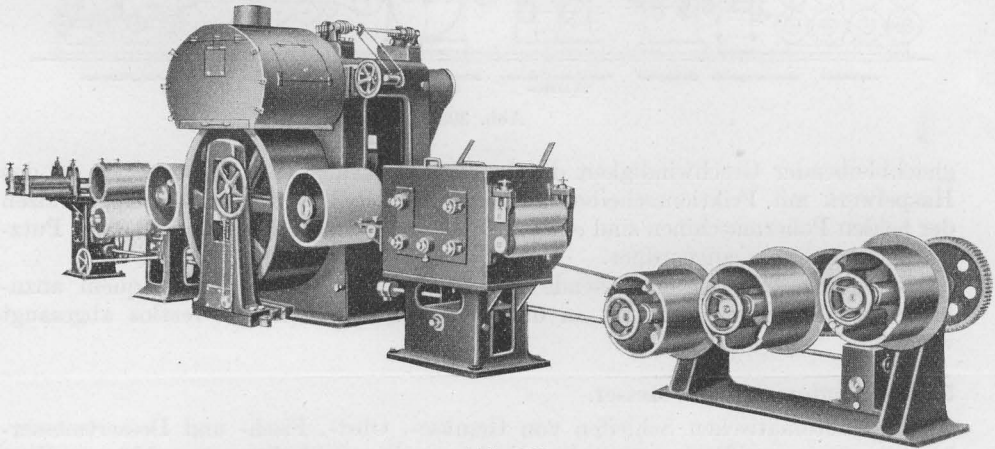


Abb. 302.

die Maschine laufen, wenn beide Seiten poliert werden sollen, wobei zum Schutze der bereits auf der einen Seite angebrachten Politur eine Papierzwischenlage benutzt wird.

Eine solche Anlage soll aus folgenden Teilen bestehen:

1. einer Abwickelhaspel;
2. einer Punktschweißmaschine;
3. einem Doppelwalzenvorschub, welcher die Laufgeschwindigkeit des Bandes reguliert;
4. einer Abglänzmaschine zum Reinigen der Rückseite des Bandes;
5. einer Poliermaschine mit motorisch angetriebener Polierwelle, welche eine oszillierende Bewegung ausführt;
6. einem Putzkasten zum Säubern des Bandes mittels Wiener Kalk.

Die Hauptteile einer solchen Band-Schleif- und Poliermaschine zeigt die Abb. 302¹⁾.

Bei der galvanischen Veredlung von Bändern durch Verkupferung, Vermessingung oder Vernicklung, evtl. unter zusätzlicher Verchromung usw. geht man im allgemeinen von einem möglichst glatten und blankgewalzten Material aus, das entweder nur gebürstet oder direkt galvanisch veredelt und nachträglich auf Hochglanz poliert wird. Für diesen Zweck eignet sich eine, aus einer Reihe von Apparaten bestehende Poliereinrichtung, wie sie durch Abb. 303 schematisch veranschaulicht wird²⁾.

¹⁾ Hersteller: Proll & Lohmann, Hagen (Westf.).

²⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Mit einer solchen Einrichtung ist es möglich, veredelte Bänder in allen Breiten und Stärken auf beiden Seiten gleichzeitig zu polieren. Die Polier- und Putzwalzen besitzen separaten Antrieb und sind mit Vorrichtungen für Hin- und Herbewegung ausgestattet. Die Transportwalzen und das Durchzughaspelwerk für die Bänder werden gemeinsam von einem Übersetzungsgetriebe aus angetrieben, das die Einstellung verschiedener Geschwindigkeiten gestattet. Um die Bänder mit immer

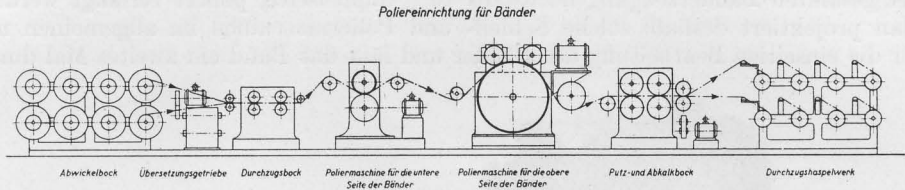


Abb. 303.

gleichbleibender Geschwindigkeit durch die Einrichtung zu transportieren, ist das Haspelwerk mit Friktionsscheiben ausgerüstet. Die Druck- und Transportwalzen der beiden Poliermaschinen sind entsprechend der Abnutzung der Polier- bzw. Putzwalzen verstellbar angeordnet.

Der beim Arbeiten entstehende Polierstaub kann durch eine bequem anzubringende Absaugvorrichtung an den beiden Poliermaschinen restlos abgesaugt werden.

5. Schleifautomaten für Messer.

Zum automatischen Schleifen von Gemüse-, Obst-, Fisch- und Dessertmesserklingen, sowie von Flächen ähnlicher Art bis zu einer Schleiflänge von 200 mm dient die automatische, doppelseitig arbeitende Messer- und Flächenschleifmaschine

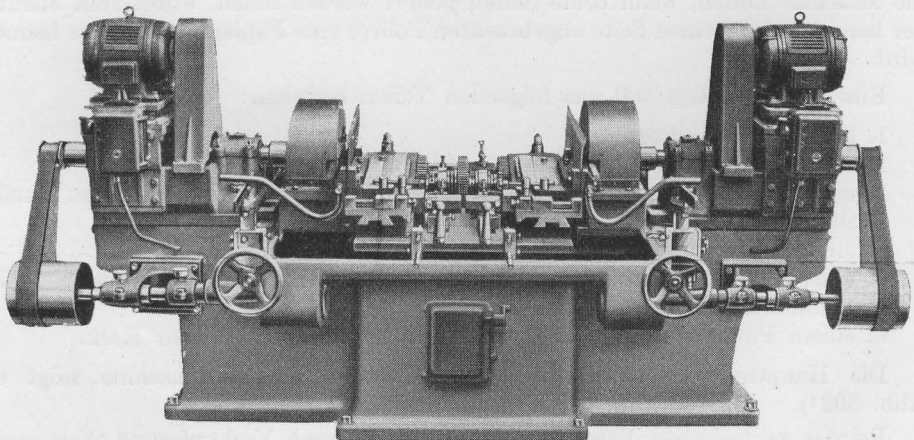


Abb. 304.

(Abb. 304)¹⁾, mit der bis zu 200 Messerklingen pro Stunde von einem ungelernten Arbeiter geschliffen werden können.

Das zu bearbeitende Werkstück wird bei ruhendem Tisch in die Spannvorrichtung eingelegt und der Tisch mittels Handhebel eingeschaltet, wodurch automatisch

¹⁾ Hersteller: E. Siepmann & Co., Solingen.

der Schleifvorgang einsetzt. Nach beendetem Schliff setzt die Tischbewegung automatisch aus, und das geschliffene Werkstück wird durch ein neues ersetzt. Da die Bedienung dieser Maschine wechselseitig erfolgt, wird ein ununterbrochenes Arbeiten

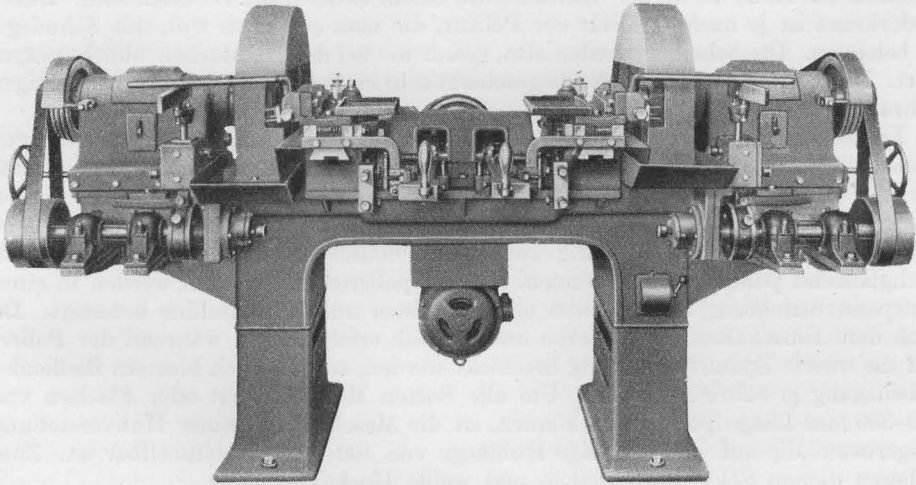


Abb. 305.

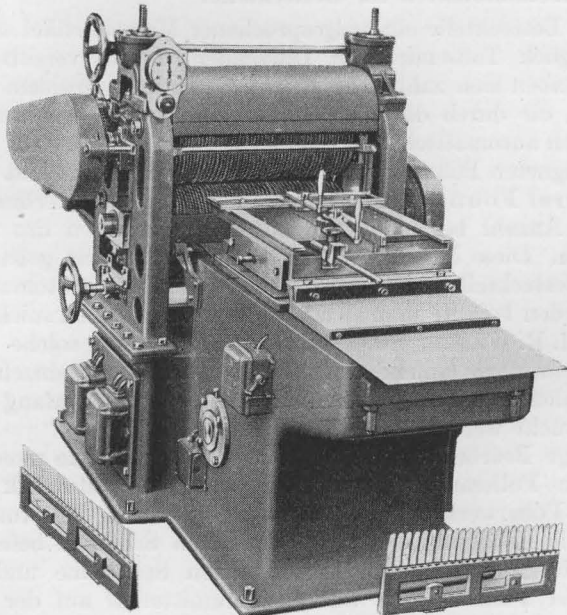


Abb. 306.

an der Maschine, die sowohl für Riemenantrieb als auch für Motorantrieb mittels Keilriemen gebaut wird, ermöglicht.

Sollen Messerklingen nachträglich noch geglättet bzw. poliert werden, so dient dazu eine zweite Maschine (Abb. 305)¹⁾, die eigens dafür gebaut ist, um die ver-

¹⁾ Hersteller: E. Siepmann & Co., Solingen.

schiedenen Grade von Politur, wie sie bei Messerklingen u. dgl. verlangt werden, mit Ausnahme der Spiegelpolitur, zu erzielen. Das Arbeiten an dieser Maschine erfolgt in gleicher Weise wie vorher beschrieben. Als Polierscheiben dienen Topfscheiben aus Holz, die an der Stirnseite mit einem Lederkranz versehen sind. Dieser Lederkranz ist je nach Qualität der Politur, die man erreichen will, mit Schmirgel zu beleimen. Die Scheiben werden also, genau wie bei der Handarbeit üblich, präpariert. Das Umwechselln der Scheibe geschieht sehr einfach durch Lösen einer einzigen Schraube.

Im allgemeinen genügen beide Maschinen für die normale Bearbeitung von Messerklingen, sofern nicht die auch als Blaupließten bezeichnete Spiegelpolitur verlangt wird. In diesem Falle bedient man sich der automatisch arbeitenden Hochglanzpoliermaschine (Abb. 306)¹⁾, mit der 20–24 Tischmesser-, oder 30–50 Taschenmesserklängen gleichzeitig auf beiden Seiten innerhalb von 2–4 Minuten hochglänzend poliert werden können. Die zu polierenden Klingen werden in einer Aufspannvorrichtung fest gehalten und mit dieser auf der Maschine befestigt. Da nach dem Einschalten das Polieren automatisch erfolgt, kann während der Polierzeit die zweite Spannvorrichtung beschickt werden, so daß auch hier ein fließender Arbeitsgang gewährleistet wird. Um alle Sorten Messerklingen oder Flächen von 100–300 mm Länge polieren zu können, ist die Maschine mit einer Hubverstellung ausgerüstet, die auf jede beliebige Hublänge von 100–300 mm einstellbar ist. Zum Polieren dienen Schwabbeln und weiße Hochglanzmasse.

6. Polier- und Schleifautomaten für Besteckteile.

Da versilberte Besteckteile ein ausgesprochener Massenartikel sind und in allen Kulturstaaen täglich Tausende von Dutzenden davon versilbert und poliert werden müssen, haben sich zahlreiche Erfinder mit dem Problem beschäftigt, die teure Handarbeit, die durch das hier übliche Druckpolierverfahren besonders ins Gewicht fällt, durch automatisch arbeitende Maschinen zu ersetzen. Wohl die ersten für die Praxis geeigneten Polierautomaten kamen aus Amerika und wurden von der Waterbury Farrel Foundry and Machine Comp., Waterbury, gebaut, von denen auch eine Anzahl bei maßgebenden Besteckfabriken des Kontinents zur Aufstellung kamen. Diese Maschinen waren sehr kompliziert gebaut, und die Bearbeitung jedes Besteckteiles erforderte einen besonderen Automaten.

Auch in Schweden befaßte man sich mit der Konstruktion solcher Druckpolierautomaten und M. E. WAERN, Stockholm ließ sich eine solche patentrechtlich schützen, mit einem rasch laufenden Polierrad, welches aus einzelnen federnd gelagerten Polierstählen oder Poliersteinen besteht, an dessen Umfang die zu polierenden Arbeiten gedrückt werden²⁾.

Die beiderseitige Bearbeitung der versilberten Werkstücke zwecks Druckpolierens gestattet ein Polierautomat von A. STÖCKEL, Sebaldsdrück bei Bremen³⁾, bei dem der die Polierwerkzeuge tragende Support zur Belastung des auf der Schablone gleitenden Führungsstiftes, der an einem Schlitten befestigt ist, dient, so daß eine kraftschlüssige Verbindung zwischen Schablone und Führungsstift vorhanden ist. Der Führungsstift wird also unmittelbar auf der Schablone abgestützt, wobei als Schablone ein Werkstück gleicher Ausführung, gegebenenfalls eine Preßform, die zur Herstellung des Werkstückes dient, Verwendung finden kann. Durch diese Ausführung wird eine unmittelbare Führung des Polierstahles in der Schablone erzielt und ferner damit erreicht, daß immer eine gleichmäßige

¹⁾ Hersteller: E. Siepmann & Co., Solingen.

²⁾ DRP. 448237 v. 21. 7. 1925.

³⁾ DRP. 579281 v. 11. 12. 1928.

Anlage des Führungsstiftes durch das Eigengewicht des Supportes entsteht. Die Patentansprüche für diesen Polierautomaten lauten wie folgt:

1. Maschine zum Polieren von Besteckteilen mittels Polierstahles mit verschiebbar gelagerten Polierwerkzeugen, die eine Schwingbewegung in der Längsrichtung des Werkstückes ausführen und an einer Schablone geführt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der die Werkzeuge tragende Support zur Belastung des auf der Schablone gleitenden Führungsstiftes, der in dem Schlitten befestigt ist, dient, so daß eine kraftschlüssige Verbindung zwischen Schablone und Führungsstift vorhanden ist.
2. Poliermaschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Befestigung des Führungsstiftes im Schlitten verstellbar ist.

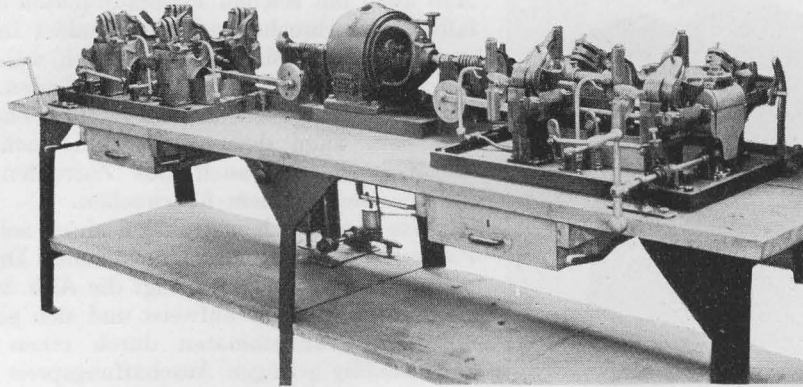


Abb. 307.

Die Abb. 307 zeigt diesen doppelseitig arbeitenden Automaten (ohne Schutzkästen), von denen mehrere von einer weiblichen Arbeitskraft bedient werden können, die nur die Werkstücke ein- und auszuspannen hat. Auf diese Weise lassen sich große Ersparnisse gegenüber der Handarbeit erzielen, wie aus nachstehender Gegenüberstellung hervorgeht:

Handpolitur Durchschnittlicher Lohn für Mädchen RM. —.65 pro Std.				Automatische Politur Durchschnittlicher Lohn für Mädchen RM. —.65 pro Std.					
Stück	Gegenstand	Zeit min	Lohn RM.	Zeit min	Zeit: Nach- arbeit v. Hand min	Gesamt- zeit min	Lohn RM.	Lohn- erspar- nis p. Dtz. RM.	in % er- spart:
12	Gemüselöffel	216	2,34	11	18	29	0,32	2,02	85
12	Tafellöffel	90	0,97	5,6	15	20,6	0,22	0,75	77
12	Dessertlöffel	72	0,78	4,6	13	17,6	0,19	0,59	75
12	Teelöffel	60	0,65	4,2	11	15,2	0,17	0,48	75

Außer derartigen, besonders für den Großbetrieb gebauten Polierautomaten gibt es auch kleinere Typen von automatischen Poliermaschinen, auf denen alle Sorten Löffel, vom kleinsten Mokkalöffel bis zum größten Suppenlöffel, poliert werden können.

Abb. 308¹⁾ zeigt einen derartigen Polierautomaten, bei dem die Löffel durch eine schwenkbare Vorrichtung mittels eines Handgriffes fest eingespannt werden, ohne den Stiel zu beschädigen. Hierzu erwähnen wir, daß in der Praxis im allgemeinen nur die Löffellaffen innen und außen und nicht die Stiele poliert werden. Auf einer solchen Maschine werden gleichzeitig zwei Löffel innen und außen poliert, wobei der eine Polierwerkzeughalter mit Polierstählen, der zweite mit Blutstein eingerichtet sein kann. Man kann mit solchen Polierautomaten ebenfalls ununterbrochen arbeiten, indem immer zwei neue Löffel eingespannt werden, während sich zwei Löffel in Bearbeitung befinden. Die zu polierenden Flächen sind stets sichtbar, und man kann dementsprechend auch die Arbeitsweise, wie auch das Zutropfen des Polierwassers bequem überwachen.

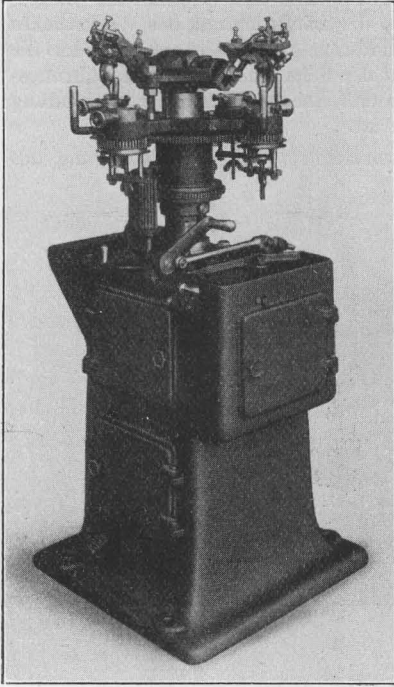


Abb. 308.

Eine weitere Konstruktion einer solchen Polier-Hochleistungsmaschine zum Druckpolieren von Löffellaffen zeigt die Abb. 309²⁾, die ähnliche Vorteile aufweist und sich gegenüber den Großautomaten durch einen verhältnismäßig geringen Anschaffungspreis aus-

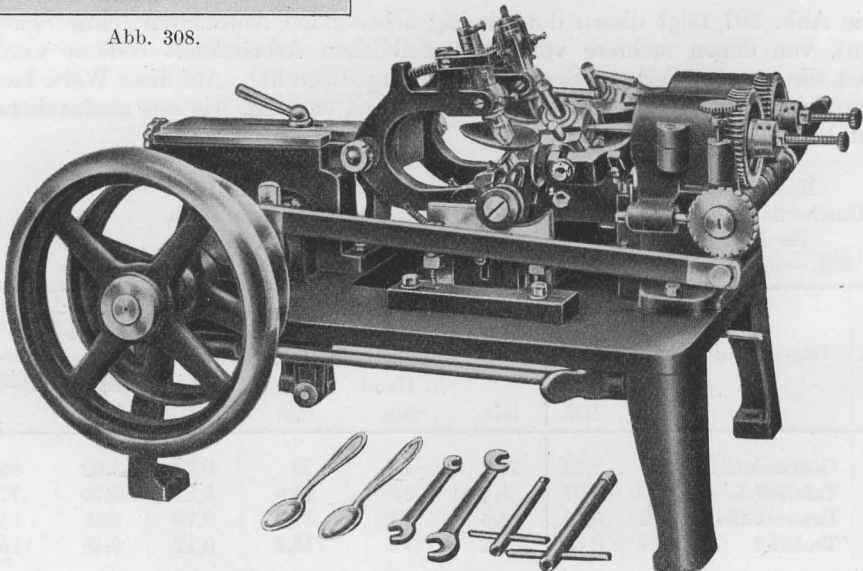


Abb. 309.

¹⁾ Hersteller: R. Schäfer & Urbach G. m. b. H., Ratingen (Bez. Düsseldorf).

²⁾ Hersteller: Wacker & Hildenbrand, Maschinenfabrik, Pforzheim.

zeichnet. Eine solche Maschine kann stündlich entweder

	40 Stück	Speiselöffel
oder 44	„	Dessertlöffel
oder 52	„	Kaffeelöffel

hochglanzpolieren. Die Bedienung ist einfach und bequem, so daß ein Mädchen 8–10 solcher Maschinen bedienen kann, da nach beendigem Arbeitsgang die Maschine sich selbsttätig ausschaltet und die zeitraubende Umstellung für Speiselöffel, Dessertlöffel und Kaffeelöffel wegfällt. Nicht unerwähnt möchten wir lassen, daß neben dem beschriebenen Druckpolierautomaten in der Besteckbranche noch automatische Besteckabgratmaschinen und Brandelpoliermaschinen benutzt werden.

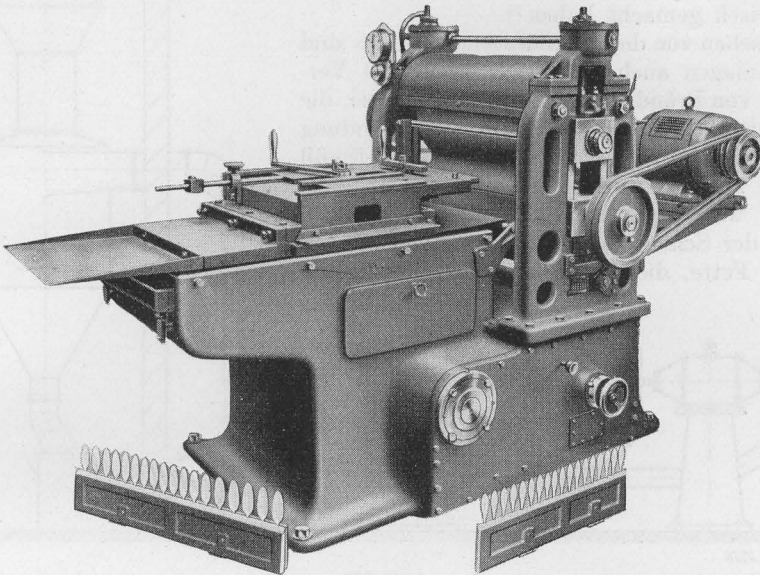


Abb. 310.

Unter einer Löffelbrandel versteht man bekanntlich das ausgestanzte Stück eines Löffels, das lediglich die Form des Löffels besitzt. Die Bearbeitung solcher Löffelbrandeln erfolgt beiderseitig zwischen Filzwalzen, die mit Schmirgel verschiedener Körnung beleimt sind.

Die Abb. 310¹⁾ zeigt eine solche Hochleistungslöffelbrandelpoliermaschine, auf der 18 ungewalzte Laffen und Stiele oder 12 ausgewalzte Laffen und Stiele normaler Eßlöffel gleichzeitig in 2–3 Minuten poliert werden können.

Zum Halten der Löffelbrandeln dienen besondere Spannvorrichtungen, auf die je 18 ungewalzte oder 12 Stück ausgewalzte Löffelbrandeln festgespannt werden.

Es ist zweckmäßig, eine Spannvorrichtung zum Halten der Löffel und die andere zum Halten der Laffen zu nehmen. Während sich eine Spannvorrichtung auf der Maschine befindet, kann die zweite unterdessen von der Bedienung beschickt werden, so daß ein fließender Arbeitsgang ohne Unterbrechung entsteht.

¹⁾ Hersteller: E. Siepmann & Co., Solingen.

IX. Die Staubabsaugung in Schleif- und Polieranlagen.

1. Allgemeines.

Der bei dem Arbeiten an Schleif- oder Polierscheiben auftretende Staub besteht aus dem Scheibenabschliff, den abgetragenen Metallen des Werkstückes und den verwendeten Schleif- und Poliermitteln. Man betrachtete lange Zeit die Staubplage an Schleif- und Polieranlagen als eine Erscheinung, mit der man sich wohl oder übel abzufinden hat. Da jedoch der Staub trotz der natürlichen Abwehrorgane in der Nase mit seinen schädlichen Beigaben an Bakterien beim Arbeiten an Schleif- und Poliermaschinen nach dem lebenswichtigen Organ, der Lunge, gelangt, wurden seitens der Gesundheitsüberwachungsbehörden und insbesondere der Gewerbeinspektionen sehr bald Vorschriften erlassen, die die Anbringung von Staubabsaugungsanlagen obligatorisch gemacht haben¹⁾.

Abgesehen von der gesundheitlichen Seite sind solche Anlagen auch sehr wichtig für die Vermeidung von Bränden in der Metallschleiferei, die nahezu in allen Fällen auf die Selbstentzündung des Schleif- und Polierstaubes, auch Schleifmüll genannt, zurückzuführen sind. Diese Selbstentzündung wird verursacht durch die zur Herstellung der Schleif- und Polierpasten benutzten Öle und Fette, die in der vorliegenden feinen

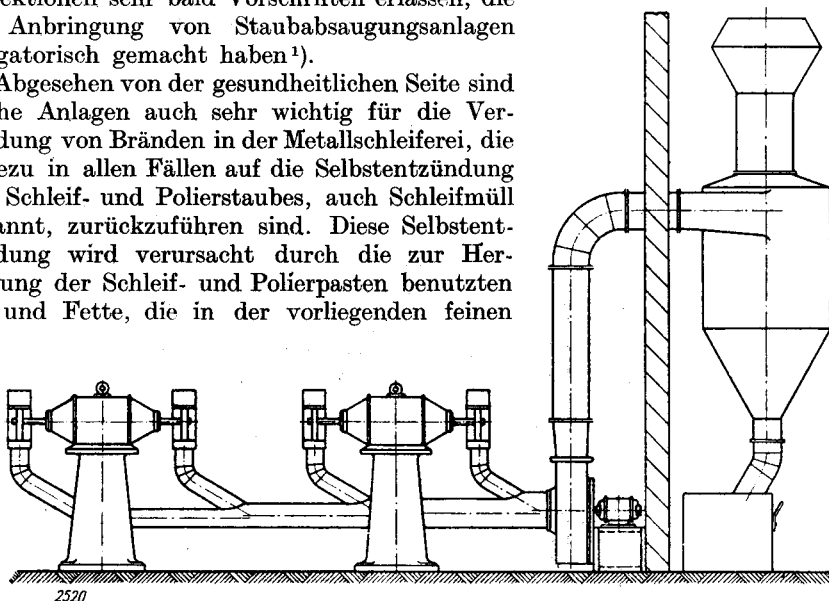


Abb. 311.

Verteilung oxydieren und hierbei so viel Wärme entwickeln, daß eine Selbstentzündung des Schleifmüls eintritt. Auch die darin enthaltenen fein verteilten Metalle haben teilweise die Eigenschaft, Gase, insbesondere Sauerstoff, auf ihrer Oberfläche so zu verdichten, daß sie die Selbstentzündung in hohem Maße fördern. Die Entfernung des Schleif- und Polierstaubes ist deshalb, sowohl aus Gründen der Hygiene wie des Feuerschutzes, unbedingt erforderlich. Über die Menge des Schleif- und Polierstaubes berichtet ausführlich R. MELDAU²⁾. Hier-nach sind in der freien Luft durchschnittlich Staubmengen von $0,49 \text{ mg/m}^3$ enthalten, dagegen ergeben die Mengen an Schleif- und Polierstaub in den Arbeitsräumen folgende Werte:

Polierräume mit ungefegtem Fußboden	5,4 mg/m^3
Polierräume mit gefegtem Fußboden	1,6 „
Messerschleiferei, kleiner Raum mit schlechter Ventilation	22,0 „
Messerschleiferei, großer Raum mit guter Ventilation und ganz umschlossenen Scheiben	2,5 „

¹⁾ R. PLÜCKER: Schleifmittelind. 4 (1927) S. 308/12.

²⁾ R. MELDAU: Industriestaub (SV.).

Bearbeitung von Sandstein mit schlecht wirkender Absaugvorrichtung . . .	309,0mg/m ³
Bearbeitung von Sandstein mit guter Absaugvorrichtung	25,3 „
Reibschleifen von Guß	210,0 „

Die unbedingte Notwendigkeit für die Anschaffung gut wirkender Absauganlagen dürfte damit deutlich bewiesen sein, selbst wenn man davon absieht, daß auch die Lager der Schleif- und Poliermaschinen bzw. -motoren durch die Staubentwicklung stark in Mitleidenschaft gezogen werden.

In gewissen Fällen lassen sich sogar mit einer gut wirkenden Staubabsaugungsanlage nicht unwesentliche Ersparnisse erzielen, wenn man die in dem Polierstaub sich sammelnden wertvollen Metalle wiedergewinnt. So ergab sich in einer Besteckfabrik, daß aus der Staubabsaugungsanlage, die zum Hochglanz- bzw. Nachpolieren von versilberten Besteckteilen aufgestellt worden war, so viel Silber aus dem Polierstaub zurückgewonnen werden konnte, daß bereits in einem Jahr die Kosten für die Anschaffung der Entstaubungsanlage vollkommen amortisiert werden konnten.

Solche Einrichtungen für die Staubabsaugung bestehen aus

- dem Exhaustor,
- den Staubfängern,
- der Verbindungsrohrleitung,
- dem Staubabscheider,

wie aus der schematischen Abb. 311 hervorgeht.

2. Der Exhaustor.

Bei der Ausbildung des Exhaustors ist darauf zu achten, daß der Durchgang des Staubes, der durch das Flügelrad befördert wird, unbehindert erfolgen kann. Die Größe des Exhaustors ist abhängig von der Anzahl der Rohranschlüsse und deren Durchmesser. Letzterer richtet sich nach der Anzahl und Art der Schleif- und Polierscheiben, sowie dem Durchmesser und der Umfangsgeschwindigkeit derselben und liegt im allgemeinen zwischen 60 und 150 mm. Der für die Absaugung erforderliche Unterdruck in der Rohrleitung errechnet sich aus der von der Umfangsgeschwindigkeit abhängigen Ansauggeschwindigkeit, der erforderlichen Transportgeschwindigkeit und dem Reibungsverlust der Rohrleitung. Der vom Exhaustor aufzubringende Gesamtdruck schwankt je nach Größe der Anlage und dem Rohrdurchmesser zwischen 80 und 200 mm WS, die abzusaugende Luftmenge pro Scheibe zwischen 4 und 20 m³/min und der Kraftbedarf zwischen 0,15 und 0,75 PS.

3. Die Saugfänger.

Jede Schleif- bzw. Polierscheibe ist mit einem der Arbeitsweise anzupassenden Saugfänger zu versehen, der einerseits die Saugluft möglichst nahe an die Staubentstehungsstelle heranführt, andererseits so ausgebildet sein muß, daß er für den Arbeiter kein Hindernis darstellt und außerdem den Staub in seiner natürlichen Flugrichtung eintreten läßt. Auf die Abnutzung der Scheiben und deren Auswechslung ist durch Anbringung nachstellbarer Klappen und Schieber besonders Rücksicht zu nehmen.

4. Die Saugrohrleitung.

Die Führung der Saugleitung richtet sich nach dem Aufstellungsort des Exhaustors und dem Stand der Schleif- bzw. Poliermaschinen oder -motoren. Für die Rohrleitung gilt der Grundsatz, möglichst große Rohrquerschnitte zu benutzen und die Abzweigungen so zusammenzuführen, daß sie das Hauptsaugrohr auf dem kürzesten Wege erreichen. Die einzelnen Rohrstränge sind an den Vereinigungspunkten der-

art zusammenzuführen, daß dort keine Stauung des abgesaugten und zusammenströmenden Materials eintreten kann, und daß das Auftreten von Widerständen zwischen und innerhalb der sich vereinigenden Saugrohre vermieden wird. Am besten ist es, falls es die räumlichen Verhältnisse zulassen, die Saugrohrleitungen nach unten durch den Boden hindurch zu führen, wie dies auf der Abb. 312 zu erkennen ist.

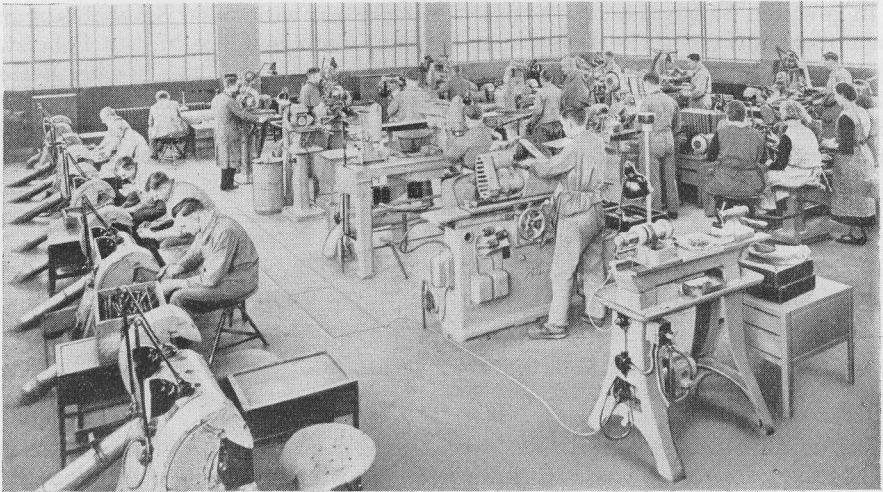


Abb. 312.

5. Der Staubabscheider.

Der Staubabscheider hat den Zweck, die angesaugte Luft vom Staub zu trennen. Neben sogenannten Zentrifugalabscheidern, bei welchen die mit Staub gesättigte Luft tangential eintritt und im Innern dann in eine kreisende Bewegung gezwungen wird, wodurch die schweren Teile gegen den Umfang gedrängt werden und sich dort spiralförmig nach unten bewegen, werden noch Staubkammern und

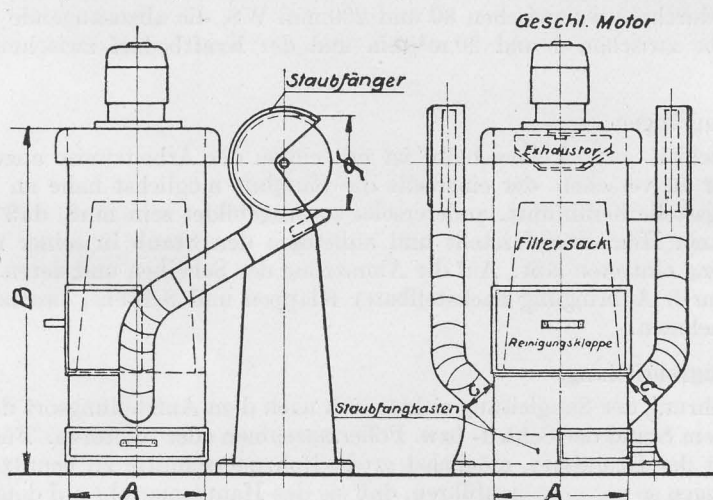


Abb. 313.

Filter benutzt. Letztere hauptsächlich dort, um im Arbeitsraum Luft- und Wärmeverluste zu vermeiden. Außerdem gibt es auch Staubsammelanlagen, an denen der abgesaugte Staub durch Berieselung mit Wasser niedergeschlagen wird. Die Staubfilteranlagen werden vielfach mit automatischen Abklopfvorrichtungen versehen. Nachteilig ist hierbei, daß mit zunehmender Verschmutzung der Luftwiderstand wächst und die Saugwirkung des Exhaustors abnimmt. Zweckmäßig bestehen solche Staubfilteranlagen aus schrankartigen, in Fächer geteilten viereckigen Gehäusen aus Holz oder Eisenblech, die ein System von porösen Filterschläuchen enthalten, durch die wechselweise die Saugluft geführt wird. Durch eine kräftige kurze Erschütterung und durch einen hohen Gegenluftstrom löst sich der in den Schlauchwandungen hängende Staub und fällt in den unterhalb des Filters befindlichen Rumpf, aus dem er direkt abgesackt werden kann. Da derartige Staubsammler immer aus mehreren Abteilungen bestehen, wird durch die Ausschaltung einzelner Abteilungen keine Unterbrechung in der Absaugung verursacht.

Gewebefilter finden ferner bei sogenannten Einzelentstaubungsanlagen, auch Industriestaubsauger genannt, Verwendung. Diese Apparate können bei der Aufstellung von 1–2 Schleifmaschinen oder bei kurzzeitigem Betrieb benutzt werden. Abb. 313 und 314 zeigen schematisch und bildmäßig eine Einzelentstaubungseinrichtung für zwei Arbeitsstellen.

Der Exhaustor ist hier direkt mit dem Motor zusammengebaut und mit einem kesselförmigen Staubabscheider mit auswechselbarem Filter und Staubfangkästen, einschließlich Staubfängern und der Saugleitung zum Staubabscheider, welcher unmittelbar neben der Maschine aufgestellt ist, versehen. Die gereinigte Luft wird in den Arbeitsraum geblasen, so daß keine Wärmeverluste entstehen können.

6. Die Zuluft.

Die dem Arbeitsraum durch die Absaugung entzogene Luftmenge muß diesem wieder zugeführt werden. Hierzu dienen, wenn Staubkammern und Filter nicht zur Anwendung kommen, besondere Frischluftapparate, die es im Winter ermöglichen, warme Luft dem Raume zuzuführen.

7. Die Staubabsaugung bei der Verarbeitung von Magnesium und Magnesiumlegierungen.

Der beim Schleifen von Magnesium und Magnesiumlegierungen entstehende Schleifstaub ist außerordentlich feuer- und explosionsgefährlich. Es muß deshalb unbedingt dafür gesorgt werden, daß der magnesiumhaltige Staub sofort in geeigneter Weise beseitigt wird, wofür besondere Sicherheitsvorschriften erlassen worden sind¹⁾.

¹⁾ „Merkblatt für die Bearbeitung von Magnesiumlegierungen“ von der Zentralstelle für Unfallverhütung beim Verband der deutschen gewerblichen Berufsgenossenschaften E. V., Berlin W 9. — „Die Sicherheitsmaßnahmen bei der Verwendung von künstlich gebundenen Schleifkörpern“, Verband der Eisen- und Metallberufsgenossenschaften. — „Richtlinien für die Ver- und Bearbeitung von Magnesiumlegierungen“, Nordd. Metall-Berufsgen., Berlin-Dahlem (Vorentwurf).

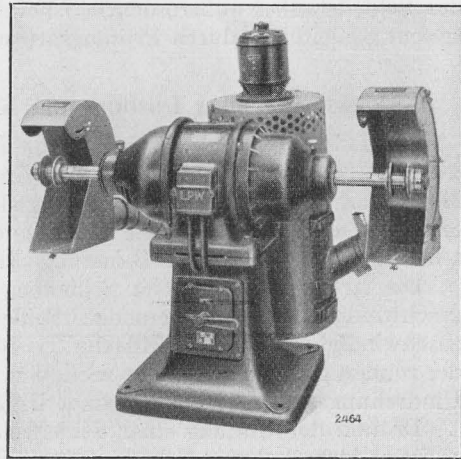


Abb. 314.

Die besondere Gefährlichkeit des hier entstehenden Schleifstaubes wird durch das fein verteilte Magnesium veranlaßt, das die Fähigkeit hat, in der Luft einige Zeit schweben zu bleiben. Dadurch wird aber die Brand- und Explosionsgefahr des Schleifstaubes bedeutend gesteigert, so daß unbedingt die Ansammlung von Schleifstaub vermieden und für rasche vollständige Absaugung und Unschädlichmachung desselben gesorgt werden muß. Wird unter Zusatz eines Schleiföles geschliffen, so ist zu beachten, daß saure Öle, wie z. B. Stearinöl, den Flammpunkt des Schleifstaubes außerordentlich herabsetzen, so daß die Verwendung von neutralem Schleiföl — durch Prüfungsattest belegt — unbedingt erforderlich ist¹⁾.

X. Allgemeines über Leistung und Kraftbedarf beim Schleifen und Polieren.

Die Leistungsfähigkeit einer Schleif- und Polieranlage ist abhängig von der zweckmäßigen Einrichtung, von der Verwendung geeigneter und solid konstruierter Maschinen und von der zur Verfügung stehenden Kraftquelle, die derartig bemessen sein muß, daß eine konstante Umdrehungsgeschwindigkeit der Schleif- und Polierscheiben auch bei starker Belastung erreicht wird.

Die Arbeitsleistung beim Schleifen und Polieren ist abhängig von der Laufgeschwindigkeit der rotierenden Schleiffläche. Unter der Bezeichnung „Laufgeschwindigkeit der Schleiffläche“ versteht man, da meistens an der Peripherie der runden Scheibe gearbeitet wird, den Weg, den die Scheibe bei einer bestimmten Umdrehungszahl, auf einer planen Unterlage laufend, zurücklegen würde.

Da nun der Umfang einer Schleifscheibe mit steigendem Durchmesser wächst, so ist es klar, daß eine Scheibe von großem Durchmesser, um den gleichen Weg in gleicher Weise zurückzulegen, weniger Umdrehungen zu machen braucht als eine solche mit kleinem Durchmesser. Im allgemeinen gilt, daß das Polieren etwa die halbe Kraft erfordert wie das Schleifen. Es ist dieses aber nur bis zu einem gewissen Grade richtig, weil man normalerweise beim Polieren weniger Druck anwendet als beim Schleifen. Arbeitet aber ein Polierer auf Zeit, d. h. im Akkord, so pflegt er den zu polierenden Gegenstand an die Schwabfelscheibe, die meistens für diesen Zweck benutzt wird, besonders kräftig anzudrücken. Er übt also eine ganz bedeutende Druckleistung gegen die rasch rotierende Polierscheibe aus und drückt die beweglichen Stofflappen dieser Scheibe auseinander, wodurch sich die Scheibenbreite vergrößert und gleichzeitig die Bremswirkung in demselben Verhältnis erhöht, als die Scheibenbreite vergrößert wird. Es müssen deshalb auch nicht die ausmeßbaren Scheibenbreiten der Polierscheiben der Berechnung zugrunde gelegt werden, sondern diejenigen Scheibenbreiten, welche sich während des Polierens einstellen und die als „aktive“ Scheibenbreiten bezeichnet werden. Hieraus erklärt es sich, daß beim Arbeiten mit einer aus losen Blättern bestehenden Schwabbel von einer ausgemessenen Breite von 20 mm beim Arbeiten im forcierten Betrieb eine aktive Scheibenbreite von 50 mm und mehr entsteht, so daß der Kraftbedarf beim Polieren mehr als doppelt so hoch wird wie beim Schleifen mit einer Filzscheibe von 20 mm Breite, die sich beim Arbeiten nicht verbreitern kann.

Nachstehende Tabelle gibt eine ungefähre Übersicht über den Kraftbedarf beim Schleifen und Polieren bei verschiedenen Scheibendurchmessern, Tourenzahlen und Schleifmitteln.

¹⁾ H. BERGER: Metallwirtsch. 19 (1940) S. 404/11.

Touren- zahl der Scheibe	Durch- messer der Scheibe	Aktive Breite der Scheibe	Druck- äußerung des Arbeiters in kg pro 20 mm Scheiben- breite	Erforderliche Kraft pro Mann bei Anwendung	
				starkgreifender Schleifmittel	polierender Mittel
U/min	mm	mm		PS	PS
1250	250	20	2,5	0,65	0,5
			5,0	1,3	1,0
		30	2,5	0,975	0,75
			5,0	1,95	1,5
			2,5	1,3	1,0
	300	20	5,0	2,6	2,0
			2,5	0,78	0,6
		30	5,0	1,56	1,2
			2,5	0,98	0,9
			5,0	1,96	1,8
	350	20	2,5	1,56	1,2
			5,0	3,12	2,4
		30	2,5	0,91	0,7
			5,0	1,82	1,4
			2,5	1,37	1,05
1500	250	20	5,0	2,74	2,10
			2,5	1,82	1,4
		30	5,0	3,64	2,8
			2,5	0,78	0,6
			5,0	1,56	1,2
	300	20	2,5	1,17	0,9
			5,0	2,34	1,8
		30	2,5	1,56	1,2
			5,0	3,12	2,4
			350	20	2,5
	5,0	1,98			1,45
	30	2,5		1,18	0,91
		5,0		2,36	1,82
		2,5		1,88	1,45
	1750	250	20	5,0	3,76
2,5				1,09	0,84
30			5,0	2,18	1,68
			2,5	1,64	1,26
			5,0	3,28	2,52
300		20	2,5	2,18	1,68
			5,0	4,36	3,36
		30	2,5	0,91	0,7
			5,0	1,82	1,4
			2,5	1,37	1,05
350		20	5,0	2,74	2,10
			2,5	1,82	1,4
		30	5,0	3,64	2,8
			2,5		

Touren- zahl der Scheibe	Durch- messer der Scheibe	Aktive Breite der Scheibe	Druck- äußerung des Arbeiters in kg pro 20 mm Scheiben- breite	Erforderliche Kraft pro Mann bei Anwendung	
				starkgreifender Schleifmittel	polierender Mittel
U/min	mm	mm		PS	PS
1750	300	20	2,5	1,09	0,84
			5,0	2,18	1,68
		30	2,5	1,64	1,26
			5,0	3,28	2,52
		40	2,5	2,18	1,68
			5,0	4,36	3,36
	350	20	2,5	1,27	0,98
			5,0	2,54	1,96
		30	2,5	1,92	1,48
			5,0	3,84	2,96
		40	2,5	2,54	1,96
			5,0	5,08	3,92
2000	250	20	2,5	1,05	0,81
			5,0	2,1	1,62
		30	2,5	1,58	1,22
			5,0	3,16	2,44
		40	2,5	2,1	1,62
			5,0	4,2	3,24
	300	20	2,5	1,25	0,96
			5,0	2,50	1,92
		30	2,5	1,87	1,29
			5,0	3,64	2,58
		40	2,5	2,5	1,92
			5,0	5,0	3,84
	350	20	2,5	1,46	1,13
			5,0	2,92	2,26
		30	2,5	2,2	1,70
			5,0	4,4	3,40
		40	2,5	2,92	2,26
			5,0	5,84	4,52
2500	250	20	2,5	1,3	1,0
			5,0	2,6	2,0
		30	2,5	1,95	1,5
			5,0	3,90	3,0
		40	2,5	2,6	2,0
			5,0	5,2	4,0
	300	20	2,5	1,56	1,2
			5,0	3,12	2,4
		30	2,5	1,96	1,8
			5,0	3,92	3,6
		40	2,5	3,12	2,4
			5,0	6,24	4,8

Touren- zahl der Scheibe	Durch- messer der Scheibe	Aktive Breite der Scheibe	Druck- äußerung des Arbeiters in kg pro 20 mm Scheiben- breite	Erforderliche Kraft pro Mann bei Anwendung	
				starkgreifender Schleifmittel	polierender Mittel
U/min	mm	mm		PS	PS
2500	350	20	2,5	1,82	1,4
			5,0	3,64	2,8
		30	2,5	2,74	2,1
			5,0	5,48	4,2
		40	2,5	3,64	2,8
			5,0	7,28	5,6
2750	250	20	2,5	1,43	1,1
			5,0	2,86	2,2
		30	2,5	2,15	1,66
			5,0	4,30	3,32
		40	2,5	2,86	2,2
			5,0	5,72	4,4
	300	20	2,5	1,72	1,33
			5,0	3,44	2,66
		30	2,5	2,57	1,98
			5,0	5,14	3,96
		40	2,5	3,44	2,66
			5,0	6,88	5,32
	350	20	2,5	2,0	1,54
			5,0	4,0	3,08
		30	2,5	3,0	2,3
			5,0	6,0	4,6
		40	2,5	4,0	3,8
			5,0	8,0	7,6

3. Das Scheuern und Polieren in Trommeln und Glocken.

I. Einleitung.

In den letzten Jahrzehnten hat das Scheuern und Polieren von Massenartikeln in der Metallwaren-Industrie weitgehend Eingang gefunden, da das Verfahren ganz wesentliche Vorteile und Ersparnisse in der Weiterverarbeitung brachte. Unterstützt wurde diese Entwicklung durch eine stetig fortschreitende Verbesserung der Apparaturen und Polierlösungen, die in vielen Fällen die Bearbeitung von Massenartikeln im Fließsystem gestattete. Dies kommt z. B. in der Automatisierung des Poliervorganges einschließlich selbsttätiger Trennung der Polierkugeln von der Ware nach beendeter Politur zum Ausdruck. Von weiterer Bedeutung war auch die Erkenntnis, daß die Wahl der richtigen Trommelgröße für den mehr oder weniger erfolgreichen Verlauf der Bearbeitung ausschlaggebend ist und Durchmesser und Länge der Trommeln von der Form, Größe und Beschaffenheit des Poliergutes bestimmt werden. Gleichzeitig ging man dazu über, das Poliergut nicht nur mit Poliermitteln allein zu polieren, sondern gehärtete Stahlkugeln kleineren Durch-

messers beizumischen. Diese Poliermethode ergibt außer einer wesentlichen Verkürzung der Polierzeit noch eine beträchtliche Verbesserung des Glanzes der polierten Ware. Nachfolgend sollen diese modernen und in der Praxis bestens bewährten Hilfsmittel und Verfahren angegeben und beschrieben werden, deren sich die Technik jetzt allgemein bedient, um unter möglicher Ausschaltung von Arbeitskräften auf schnellstem und rationellstem Wege derartige Metallteile in Massen zu scheuern bzw. auf Hochglanz zu polieren.

Wenn ein Gegenstand in der Trommel poliert werden soll, so geht dem Polieren in den meisten Fällen entweder das Beizen (bzw. Brennen) oder das Scheuern in Trommeln bzw. Glocken voraus. Über den Beizprozeß wurde bereits im Kapitel „Beizen und Brennen“ gesprochen.

Dem Scheuern haben sich in der Metallwaren-Industrie ebenfalls zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten erschlossen, weil das Verfahren nicht allein für Eisen- und Stahlteile, sondern auch für Massenartikel aus Kupfer, Messing, Neusilber, Aluminium usw. brauchbar ist. Die Entfernung des Grates von gestanzten Teilen, ferner die Beseitigung von Rost, anhaftendem Zunder und sonstigen Unebenheiten stellt das hauptsächlichste Anwendungsgebiet des Scheuerprozesses vor.

II. Das Scheuern.

1. Arten des Scheuerns.

In welcher Weise, d. h. mit welchen Mitteln das Scheuern erfolgt, hängt von den zu bearbeitenden Massenartikeln bzw. von deren Rohzustand ab. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Arten des Scheuerns, und zwar

1. das Trockenscheuern mit Sand, Schmirgel, Bimsmehl, Stahlspänen, Eisenschrott u. dgl.
2. das Naßscheuern mit Wasser bzw. verdünnter Schwefelsäure sowie anderen Lösungen, unter Benutzung von Bimsmehl, Schmirgel, Sand, Kies, Schrott u. dgl.

Das erste Verfahren kommt hauptsächlich für Eisenteile aller Art in Frage, ganz gleich, ob nun das Scheuern mit oder ohne Scheuermittel vorgenommen wird. Besonders Eisenvollteile, die mit einer sehr starken, jedoch verhältnismäßig locker sitzenden Zunderschicht behaftet sind, können zunächst unter sich vorgescheuert werden, um erst einmal die größten Zunderrückstände abzusprengen, ehe sie schließlich gebeizt oder nach dem zweiten Verfahren gescheuert werden.

Diese letztere Methode hat dem Trockenscheuern gegenüber gewisse Vorteile, weil außer den Scheuermitteln noch Flüssigkeiten hinzugegeben werden, die den Scheuerprozeß fördern und die rein mechanische Arbeit des Scheuermittels unterstützen. Das übliche Naßscheuern geschieht unter Zusatz von Wasser mit den oben genannten Scheuermitteln.

Gegenstände, die mit Grat oder Stanzrückständen behaftet sind, erfordern eine Bearbeitung mit Eisenschrott oder größeren Scheuermitteln, während geringfügigere Rückstände mit Hilfe von feinem Sand, Schmirgel oder Bimsmehl zu entfernen sind. Liegen dagegen rohe Gußwaren, verzünderte Schmiedeeisenteile oder stark verrostete Oberflächen vor, so wird dem Scheuermittel ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gemacht, da sich hierdurch das Scheuern mit gleichzeitiger Beizung erfolgreich verbinden läßt. Der beim üblichen Beizen entstehende pulverige und graue Belag der Gegenstände wird durch die mechanische Bearbeitung in der Trommel entfernt, wodurch die mühsame und zeitraubende Arbeit der Einzelbehandlung kleiner Teile an der Bürste erspart bleibt. An Stelle der Schwefelsäure werden häufig Scheuersalze verwendet, die durch ihre Präparierung eine ähnliche

Wirkung wie das Säuregemisch hervorrufen. Durch Beigabe besonderer Benetzungsmittel zum Scheuersalz wird die angreifende und lösende Tendenz noch verbessert. Außerdem kommen noch Scheuersalze in alkalischer Zusammensetzung zur Verwendung, wenn verschmutzte und stark ölige Massenartikel zu bearbeiten sind, die nicht nur allein gescheuert, sondern auch gleichzeitig entfettet werden sollen.

2. Scheuertrommeln und -glocken.

Für den Scheuerprozeß kommen Trommeln bzw. Glocken aus Stahlblech oder Holz in Frage, wie sie die Abb. 315–317 zeigen. Die Trommeln aus Stahlblech

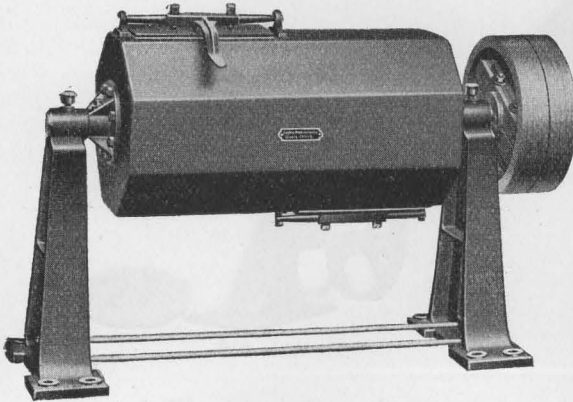


Abb. 315.

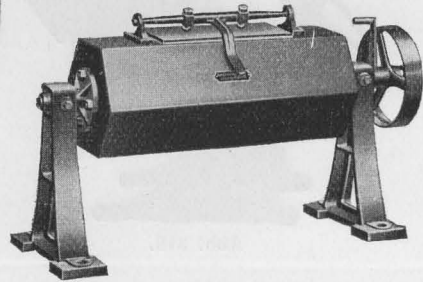


Abb. 316.

werden im allgemeinen den Holztrommeln vorgezogen, da scharfkantige und schwere Artikel aus hartem Material, wie z. B. Eisen, die Holzwände beschädigen. Holztrommeln sind hauptsächlich für weichere Metalle, wie Messing, Kupfer, Zink usw., geeignet, werden jedoch auch für Eisen- und Stahlteile benutzt, wenn beim Scheuern gleichzeitig verdünnte Schwefelsäure Verwendung findet. Die Trommeln sind dann — wegen der beim Beizen auftretenden Wasserstoffentwicklung — mit seitlich angebrachten Entlüftungsvorrichtungen zu versehen.

Der Scheuerprozeß erfordert es, daß die Trommeln im Durchmesser genügend groß gehalten werden, damit ein gründliches Durcheinanderwerfen erreicht wird, denn je intensiver die Reibung zwischen

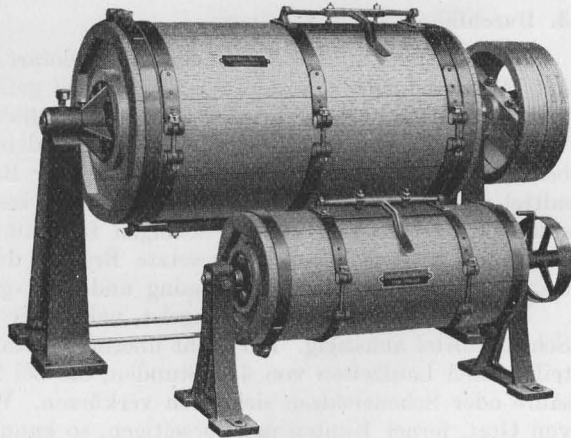


Abb. 317.

Ware und Scheuermittel ist, desto besser und schneller geht das Scheuern vor sich. Aus diesem Grunde werden auch die Scheuertrommeln meistens in achteckiger Form gebaut, um die Ware möglichst häufig zu werfen und eine kräftige Einwirkung des Scheuermittels zu erzielen.

Bequemer als die mit Deckel verschließbaren Trommeln sind die Scheuerglocken (Abb. 318 und 319). Diese sind kippbar eingerichtet, und man kann das Einfüllen und Entleeren einfach durch die obere Öffnung der Glocke bewerkstelligen, die meist Rippen im Innern trägt, damit das Gut intensiver durcheinander geworfen wird. Da die Glocken offen bzw. lediglich mit einem leicht abnehmbaren Deckel verschlossen sind, kann das Fortschreiten des Scheuerprozesses dauernd überwacht werden. Durch Verstellen des Neigungswinkels der Glocke ist der



Abb. 318.

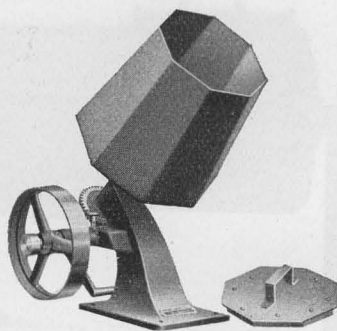


Abb. 319.

für den betreffenden Arbeitsprozeß am günstigsten erscheinende Wirkungsgrad mühelos einzuregulieren. Hierdurch ist man in der Lage, empfindliche Teile aus weicherem oder dünnwandigem Material, die in der Trommel zu stark gescheuert bzw. deformiert würden, in der Scheuerglocke entsprechend vorsichtig zu bearbeiten.

3. Durchführung des Scheuerns.

Die Beschickung der Trommeln erfolgt derart, daß sie zu ca. 80% des Inhaltes mit Ware und dem gewählten Scheuermittel gefüllt werden. Je nach Größe, Art und Sperrigkeit der Gegenstände ist das Verhältnis zwischen Scheuermittel und Ware einzustellen, normalerweise beträgt es dem Volumen nach 1:1. Kommen besonders empfindliche oder sperrige Teile zur Bearbeitung, so muß das Scheuermittel mengenmäßig überwiegen, anderenfalls beschädigen sich die Artikel untereinander. Dieses gegenseitige Schlagen tritt auch dann ein, wenn der aus dem Scheuermittel und Wasser angesetzte Brei zu dünn ist. Hierauf muß besonders beim Scheuern von Kupfer, Messing und Zink geachtet werden.

Die Zeitdauer der Bearbeitung ist, neben der Härte des Werkstoffes, von dem Scheuermittel abhängig. Für nicht übermäßig stark verzunderte Eisen- und Stahlteile gelten Laufzeiten von 4–8 Stunden, die bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Scheuersalzen sich noch verkürzen. Will man dagegen starke Ansätze von Grat, ferner Kanten usw. beseitigen, so kann sich das Scheuern über mehrere Tage hinaus erstrecken. Massenartikel aus weicherem Material, wie z. B. Kupfer, Zink oder Messing, benötigen kürzere Scheuerzeiten.

In der folgenden Tabelle sind einige der üblichen Typen an Scheuertrommeln und -glocken, einschließlich der technischen Daten, aufgeführt:

Für viele Artikel ist mit dem alleinigen Scheuern schon der gewünschte Bearbeitungsgrad erreicht, so daß diese Teile der Fabrikation zugeführt werden,

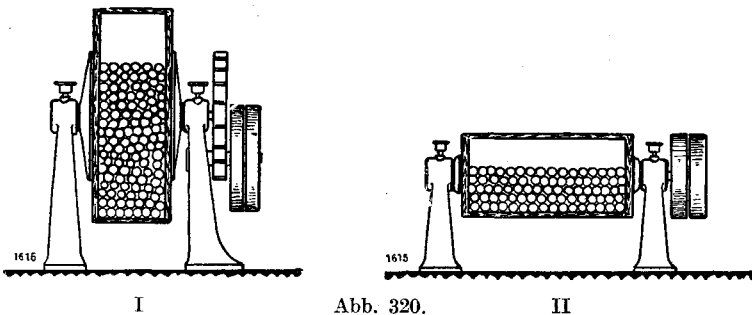
während bei anderen Gegenständen zur weiteren Verbesserung der Oberfläche und des Glanzes sich die nachstehend beschriebene Kugelpolierung anschließt.

Type	Durchmesser mm	Länge mm	Bauart	Kammern	Einfüllöffnungen	Kraftbedarf PS	Tourenzah zahl U/min
Kleine Trommeln .	ca. 200	250–400	Stahlblech acht- eckig	1	1	0,15–0,2	35–45
Mittlere Trommeln	ca. 300	500–800		1–3	1–3	0,5–0,7	
Große Trommeln .	ca. 400	800–1000		1–4	1–4	1,0–1,5	
Kleine Glocken . .	200–250 (Mitte)	240–300	Stahlblech sechs- und acht- eckig	—	1	0,1–0,2	25–30
Große Glocken . .	500–700 (Mitte)	400–600		—	1	0,5–0,7	

III. Das Kugelpolieren.

1. Grundlagen des Verfahrens.

Das Kugelpolierv Verfahren beruht darauf, wie bereits eingangs kurz erwähnt, daß die gebeizten, gelbgebrannten oder vorher gescheuerten Gegenstände in Trommeln mit Stahlkugeln, unter Zusatz einer Polierlösung, getrommelt werden. Diese



Poliermethode ist eng mit dem sogenannten Druck-Polierv Verfahren verwandt, das ja bekanntlich zum Polieren von Gold, Silber bzw. von vergoldeten oder versilberten Teilen dient. Mit einem von Hand geführten Stahl oder Blutstein wird durch die gleitende und drückende Wirkung die Oberfläche des Gegenstandes geglättet und auf einen ausgezeichneten, strichfreien Hochglanz gebracht. Ähnlich liegt es bei dem Kugelpolierv Verfahren. An Stelle des Polierstahles treten die Stahlkugeln, während die auf der Ware lastende Kugelmenge dem Druck des Stahles entspricht. Es läßt sich hieraus unschwer erkennen, daß zur erfolgreichen Anwendung der Kugelpolierung das Poliermaterial, d. h. die Kugel, härter sein muß als die zu polierenden Teile, und daß ferner Trommeln mit entsprechend großem Durchmesser für einen genügend starken Kugeldruck notwendig sind. Bei Betrachtung der beiden Trommelquerschnitte in Abb. 320 sieht man ohne weiteres, daß bei der Trommelausführung I das Gewicht und demgemäß der Druck des Poliermaterials auf das Poliergut bedeutend größer ist als bei Ausführung II.

Die Konstruktion I bedingt allerdings wegen der großen Massenbewegung eine besonders schwere und solide Trommelkonstruktion und eine bedeutend größere Kugelmenge gegenüber der Konstruktion II, gewährleistet dafür aber eine schnelle und rationelle Hochglanzpolitur in kürzester Zeit. Bei der Trommeltype II ist das Kugelgewicht kleiner und verteilt sich auf die ganze Trommellänge. Durch den geringeren Trommeldurchmesser ist das Kugelbett verhältnismäßig niedrig, was wiederum eine längere Polierzeit zur Folge hat. Trotzdem können die Poliertrommeln der Konstruktion II in der Praxis nicht entbehrt werden, was in den folgenden Absätzen noch näher zu besprechen ist.

2. Anwendungsgebiete.

Wenn auch durch Verwendung von Trommeln, die sich in ihrer Konstruktion an die oben genannten Bauarten eng anlehnen, eine einwandfreie Bearbeitung vieler Massenartikel in Gegenwart von Polierstahlkugeln gelingt, so sind natürlich der Kugelpolierung trotzdem gewisse Grenzen gesetzt. Es ist selbstverständlich, daß rohe und mit Grat und Zunder behaftete oder grob gefeilte und mit tiefen Schleifstrichen bzw. Drehriefen versehene Massenartikel für die Kugelpolierung ausscheiden. Sofern es dagegen gelingt, durch vorheriges Scheuern die mehr oder weniger starken Unebenheiten auszugleichen, kann anschließend mit Erfolg kugelpoliert werden. Vor allen Dingen eignet sich das Kugelpolier-Verfahren für kleine Massenartikel von runder oder abgerundeter Form und solche, die nicht zu dünnwandig sind bzw. keine scharfen Kanten, Schlitz- oder feinen Gewinde besitzen, welche beim Kugelpolierprozeß unscharf oder verletzt werden könnten. Für diese Massenartikel ist aber dann das Anwendungsgebiet des Kugelpolierverfahrens fast unbeschränkt. Aus der nachfolgenden Aufstellung, die nur einige Industriezweige umfaßt, geht hervor, welche Bedeutung das Kugelpolierverfahren zur Polierung aller Arten und Formen von Massenartikeln erlangt hat.

Industriezweig:	Artikel:
1. Automobil- und Maschinenbau Kinder- und Puppenwagen Nähmaschinen Photographische Apparate Rechen- und Schreibmaschinen Sprechmaschinen Telephon-, Telegraphen- und Radio-Zubehörteile	Kleine Metallmassenartikel, wie Bolzen, Federn, Haken, Kettenglieder, Muttern, Nieten, Schrauben, Splinte, Stifte, Unterlegscheiben usw.
2. Kartonnagen, Koffer, Korbmöbel, Möbelbeschläge und Möbelschar- niere Musikinstrumente Taschen und Geldbörsen	Beschlag- und sonstige Teile, wie Ecken, Griffe, Haken, Henkel, Klammern, Krampen, Metallverzierungen, Nieten, Ösen, Riegel, Rosetten, Schilder, Stifte, Unterlegscheiben usw.
3. Beleuchtungskörper	Bolzen, Fassungen, Federn, Haken, Kettenglieder, Muttern, Stifte, Verbindungsstücke usw.
4. Bijouterie	Ketten, Oeilletts, Ringe, Scharniere, Stifte usw.
5. Bürobedarfsartikel	Bleistifthülsen und Bleistiftspitzer, Briefwaagenbestandteile, Minenhalter, Büroklammern, Füllfederhalterteile, Hängeetiketten, Heftklammern, Kartothekreiter, Musterbeutelklammern, Reißbrettstifte usw.
6. Chirurgische Instrumente	Bolzen, Federn, Haken, Nadelköpfe für Injektions-spritzen usw.

Industriezweig:	Artikel:
7. Elektrotechnische Artikel	Dosen- und Fassungskontaktteile, Mutterschrauben, Nieten, Schalterteile, Schaltriigel, Sicherungselemente, Stifte usw.
8. Fahrrad- und Motorradbau	Kleine Metallmassenartikel, wie unter Automobil-Industrie, ferner Klappöler, Torpedoöler usw.
9. Federn-Industrie	Federn, Federbolzen, Stifte usw.
10. Haushaltsartikel	Dosenöffner, Drahtartikel, Flaschenverschlüsse, Metallkapseln usw.
11. Kleineisenwaren	Anhängemarken, Beschläge jeder Art, Bolzen, Drahtartikel, Drahtnägeln, Fasson-Drehteile, Federn, Gürtelschlösser, Haken, Hosenträgerschnallen, Keile, gedrückte, gestanzte und gezogene Massenblechteile, Muttern, Nieten, Ösen, Pfeifenbeschläge, Pinselringe, Polster- und Ziernägeln, Rosetten, Schaufensterartikel, Schrauben, Strumpf- und Sockenhalter-Zubehörteile, Unterlegscheiben, Vorhanggarniturteile usw.
12. Knopf-Industrie	Hosenknöpfe, Knopfmechaniken, Uniform-Metallknöpfe, Schnallen usw.
13. Korsett-Industrie	Haken, Nieten, Ösen, Schließen, Strumpfhalter usw.
14. Nadel-Industrie	Angelhaken, Gabelnadeln, Haarnadeln, Sicherheitsnadeln, Sicherheitsnadelkappen usw.
15. Pianoforte-Industrie	Mechanikteile
16. Schaufenster-Ausstattungs-Industrie	Aufstellfüßchen, Haken, Stifte usw.
17. Schirmfurnituren-Industrie	Kleinteile für Schirme, Fassungen, Ringe usw.
18. Schloß-Industrie	Schloßmechanikteile, Schlüssel, Schlüsselringe usw.
19. Schuh-Industrie	Agraffen, Haken, Nieten, Ösen, Plattfüßeinlagen, Schuhanzieher, Schuhknöpfer usw.
21. Spielwaren-Industrie	Massenartikel, wie Bolzen, ausgestanzte Metallteile, Rädchen, Stifte usw.
21. Uhren-Industrie	Bolzen, Räder, Ringe, Stahlachsen, Wellen und sonstige Uhrenbestandteile.

3. Poliertrommeln und -glocken.

Da die genannten Kleinteile nicht nur aus Eisen, sondern auch aus Messing, Kupfer, Zink, Aluminium usw. bestehen und ferner neben dünnwandigen Materialien auch massive Artikel zur Kugelpolierung kommen, ist die Wahl der richtigen Trommelgröße von ausschlaggebender Bedeutung. Nach den zu Abb. 320 gegebenen Erläuterungen ist diese Frage geklärt. Massenartikel aus einem weichen Metall oder einer weichen Legierung, galvanisch veredelte Teile, auch dünnwandige und solche, die nach Form und Beschaffenheit keinen allzu großen Kugeldruck zulassen, poliert man zweckmäßig in Kugel-Poliertrommeln der Konstruktion II (Abb. 317), während für das Hochglanzpolieren aller anderen, vor allen Dingen massiver Massenartikel, der Konstruktion I (Abb. 321 und 322) der Vorzug zu geben ist.

Die moderne Ausführung der beiden Trommelkonstruktionen I und II ist aus diesen Abbildungen zu ersehen¹⁾. Abb. 317 zeigt Trommeln der Type HK 20 – 90 mit kleinerem Durchmesser, während die Konstruktion I durch Trommeln der Type

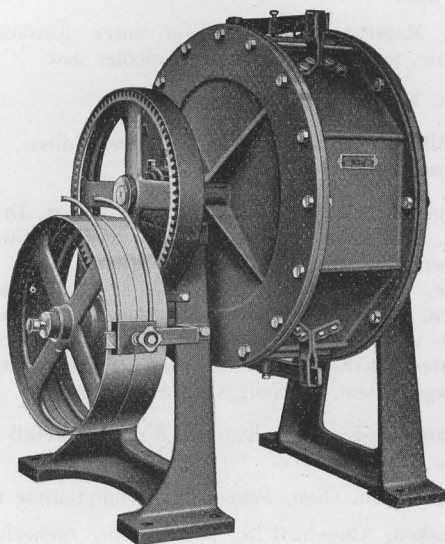


Abb. 321.

K 100 – 500 mit großem Durchmesser in Abb. 321 und 322 vertreten ist. Die Trommeln nach Abb. 317 bestehen vollständig aus Holz, während die nach Abb. 321 und 322 aus einem Gußeisengehäuse mit innerem Hartholzfutter angefertigt werden. Harz- und gerbsäurehaltiges Holz (Eiche) ist für die Trommeln nicht zu verwenden, da Harz in Verbindung mit der Polierlösung ein Verschmieren, die Gerbsäure ein Anlaufen des Poliergutes verursacht.

Zweckmäßig wird man in den Fällen, wo verschiedene Metallartikel, die getrennt bleiben sollen, vorliegen, mehrere oder mehrkammerige Kugelpoliertrommeln (Abb. 322) aufstellen, die jede Sorte für sich zu polieren gestatten. Es empfiehlt sich ferner, dort, wo ver-

schiedene Metalle, z. B. Eisen- und Messingartikel, hochglanzpoliert werden sollen, die Behandlung ebenfalls in getrennten Trommeln oder Trommelkammern auszuführen, da sonst durch die abgetrommelten Metallflitter des härteren Metalles auf dem weicheren ein Verfärben oder Verschmieren eintreten kann.

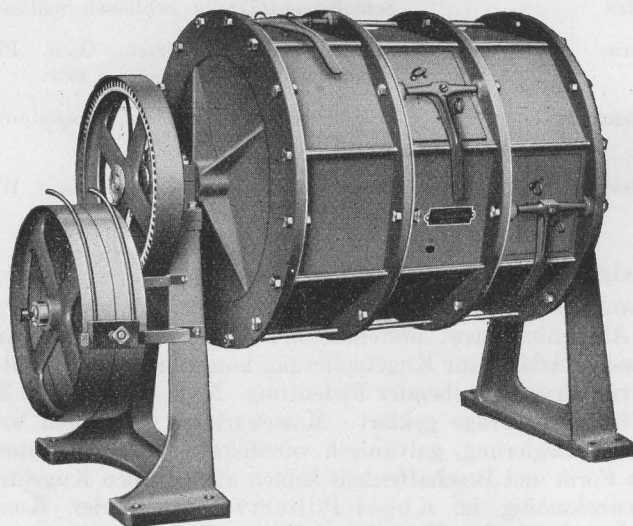


Abb. 322.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Besonders empfindliche Metallteile, oder solche, die sich in einer Trommel beschädigen, festklemmen oder festspießen, werden oft mit Vorteil in Polierglocken aus Holz, Celluloid o. dgl. kugelpoliert. Glocken mit eisernen Wandungen sind für das Hochglanzpolieren mit Kugeln nicht geeignet, man verwendet deshalb Glocken aus massivem Holz, wie in Abb. 323 abgebildet.

Die guten Erfolge, die mit der Kugelpolierung von Massenartikeln erreicht wurden, gaben Anlaß, dieses Verfahren noch weiter auszubauen und auch bei der Polierung größerer Gegenstände anzuwenden. Hierzu gehören Hohlkörper, Korpuswaren, Hülsen und Kannen, ferner Rohrabchnitte usw., die je nach Form und Größe in nur wenigen Stücken, evtl. sogar nur einzeln, in der Trommel Aufnahme finden. Es ist dadurch möglich, die häufig schwer zugänglichen Hohlräume, die sich der Bearbeitung an der Polierscheibe entziehen, einwandfrei zu polieren. In allen Fällen, in denen die Kugelpolierung größerer Teile beabsichtigt wird, ist es jedoch empfehlenswert, eine Fachfirma zu Rate zu ziehen.

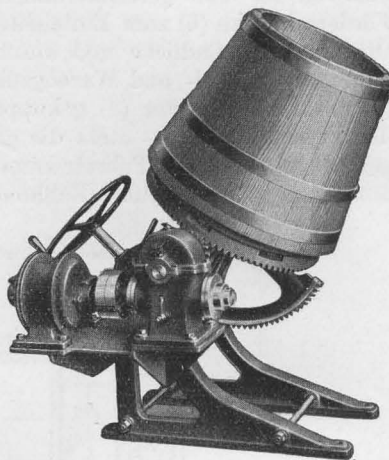


Abb. 323.

4. Kugelpolierautomaten.

Da in vielen Industrien außerordentlich große Mengen von Massenartikeln zum Kugelpolieren anfallen, deren Bearbeitung die Aufstellung zahlreicher Trommeln notwendig macht, entstand aus der Praxis heraus das Verlangen, den gesamten Poliervorgang möglichst zu automatisieren, um dadurch eine Vereinfachung herbeizuführen. Besonders nachteilig wirkt sich der mit der Beschickung und Entleerung verbundene Zeitverlust aus, da die polierten Gegenstände mit den Kugeln zusammen aus der Trommel herausgeschüttet werden und die Kugeln erst wieder von der Ware zu trennen sind, ehe die Beschickung wieder beginnen kann. Daß außerdem bei einer umfangreichen Polieranlage der Platzbedarf nicht unbedeutend ist, sei nur nebenher erwähnt.

Die erfolgreiche Konstruktion eines Kugelpolier-Automaten, der den gestellten Anforderungen entspricht, ist deshalb an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Automatische Zuführung und Entnahme der Ware;
2. selbsttätige Trennung der Kugeln von der Ware nach der Polierung;
3. automatische Rückführung der Kugeln in den Automaten;
4. automatische Regulierung der Füllhöhe an Kugeln und Ware;
5. Einsparung von Trommeln, Personal, Zeit usw.

Ein Polierautomat, der nach diesen Gesichtspunkten in neuester Zeit konstruiert wurde¹⁾, sei an dieser Stelle an Hand der Zeichnung (Abb. 324) näher erläutert.

Der auch in Deutschland zum Patent angemeldete Automat besteht aus einer mit Hartholzausfütterung versehenen Trommel (1), die durch den mit einer Förderschnecke ausgerüsteten Stutzen (2) mit dem Einfülltrichter (3) verbunden ist. Die vom Einfülltrichter kommende Ware wird durch die Schnecke in die Trommel

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: E. P. 518 843 v. 7. 9. 1938; A. P. 2 209 080 v. 23. 7. 1940.

befördert, hier in den Kugeln poliert und nach einer bestimmten Zeit durch eine Öffnung (4) in der Trommelseitenwand zum Auslaufstutzen (5) gebracht. Da mit der Ware zusammen auch Polierkugeln die Öffnung (4) verlassen, werden diese vor Erreichung des Auslaufstutzens (5) durch einen selbsttätig arbeitenden Mechanismus von der Ware getrennt und mit der im äußeren Trommelmantel befindlichen Förderschnecke (6) zum Einlaufstutzen (2) der Trommel zurückgeführt. Die an der Öffnung (4) befindliche und automatisch gesteuerte Klappe (7) reguliert die Entnahme des Kugel- und Warengemisches und ist gleichzeitig mit dem Förderband (8) am Einfülltrichter (3) gekuppelt, so daß — unabhängig von der Tourenzahl der Poliertrommel — stets die gleiche Menge an Kugeln und Ware zu- bzw. abgeführt wird. In der Poliertrommel bleibt also die für den betreffenden Artikel als am günstigsten ermittelte Füllhöhe unverändert bestehen.

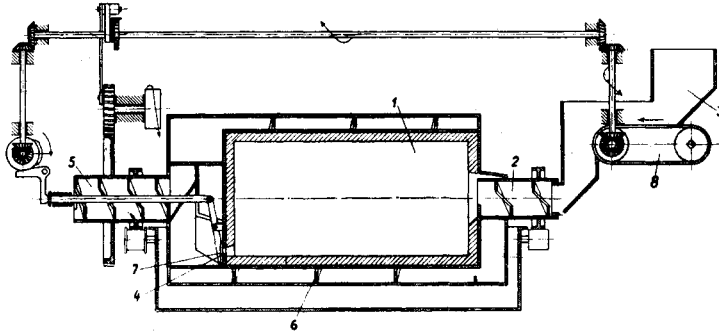


Abb. 324.

Die Einschaltung dieses Polierautomaten in den galvanischen Fließprozeß gibt weiterhin die Möglichkeit, große Mengen kleiner Massenartikel automatisch, also ohne Einschaltung einer Handarbeit, von Anfang bis Ende zu reinigen, zu polieren, zu galvanisieren, gegebenenfalls nochmals zu polieren und zu trocknen.

IV. Poliermaterialien.

Das Poliermaterial bei der Polierung von Massenartikeln besteht aus Stahlkugeln und Stahlstiften, die möglichst gehärtet sein sollen, damit auf alle Fälle das Poliermaterial härter als die zu polierende Ware ist. In neuerer Zeit finden besonders Präzisionskugeln aus Chromstahl Anwendung, die neben ihrer Härte und der absolut riß- und gratfreien Oberfläche eine genügend große Sicherheit gegen Rostbildung bieten. Wenn auch die Chromstahlkugeln teurer sind als gespritzte Stahlkugeln, so wird dieser höhere Preis durch eine längere Lebensdauer und den hervorragenden Poliereffekt mehr als ausgeglichen. Trotzdem werden heutzutage auch gute und brauchbare gespritzte Stahlkugeln hergestellt, die zur normalen Polierung von nicht allzu hartem Material ausreichen. Liegt dagegen eine Ware von härterer Oberflächenbeschaffenheit vor, so sind Chromstahlkugeln auf jeden Fall vorzuziehen.

Die beim Polierprozeß benutzten Kugelgrößen liegen zwischen 0,5 und 8 mm Durchmesser; Polierstahlstifte werden sowohl in runder Stiftform als auch im Flachformat benutzt.

Den Durchmesser der Stahlkugeln bzw. die Form und Größe des benutzten Polierstahl-Materials wählt man so, daß die Kugeln an der ganzen Oberfläche des zu polierenden Körpers wirken und gleiten können. Ist das Poliergut von glatter

Oberfläche ohne Einkerbungen und Rillen, so verwendet man Kugeln von größerem Durchmesser, da diese schon wegen ihres größeren Kugelgewichtes schnellere und bessere Polierarbeit leisten und geringere Anschaffungskosten verursachen.

Liegt dagegen ein mit Einschnitten, Rillen, Einkerbungen und Löchern versehenes Poliergut vor, so sind die Polierkugeln in einem solchen Durchmesser zu nehmen, daß sich die Kugeln nicht festklemmen, feststecken oder Löcher zusetzen können. Der Durchmesser ist also so klein oder groß zu wählen, daß die Kugeln auch in den tiefer liegenden Partien gleiten und dort polieren und sich nicht in Vertiefungen und Einkerbungen festklemmen, aus denen sie schwer und nur mit Verlust zu entfernen sind (siehe A und B, Abb. 325).

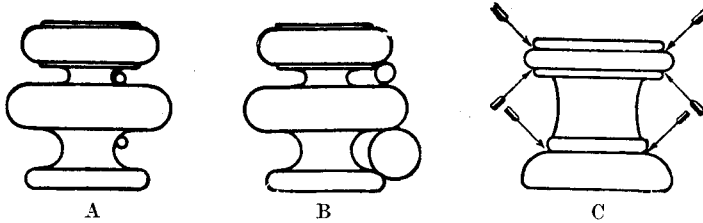


Abb. 325.

In manchen Fällen wird man mehrere Kugelgrößen verwenden oder dem Kugelmateriale zweckmäßig Stahlstifte zumischen, die durch ihre Form besonders dazu geeignet sind, derartige enge Einschnitte zu bestreichen und zu polieren (siehe C, Abb. 325, Pfeilangabe). Die normale Zusatzmenge an Stiften beträgt 10–20%, bezogen auf das Kugelquantum.

Um ein Zerkratzen, Zerschlagen oder Deformieren des Poliergutes an den Holzwänden der Trommel zu vermeiden und nach Möglichkeit ein Herausschleudern der Metallartikel aus dem Poliermaterial auszuschließen, muß dasselbe in dem Stahlkugelmateriale gut eingebettet liegen; auch soll ein möglichst großes Gewicht dieser Kugeln gleichmäßig und allseitig auf das Beschickungsgut wirken können. Je größer und beweglicher das Kugelgewicht und je geringer die Lagenveränderung des Poliergutes im Kugelbett ist, um so vollkommenere und schnellere Polierarbeit wird geleistet, um so weniger Bruch und Beschädigung des Poliergutes wird vorkommen. Im Durchschnitt rechnet man auf 1 Volumenteil Beschickungsgut etwa 2–3 Volumenteile Polierkugeln bei $\frac{3}{4}$ -Füllung der Trommel. Dieses Verhältnis wird sich natürlich zweckmäßig und nach praktischen Erfahrungen in den Fällen ändern, wo Massenartikel von besonderer Form und Beschaffenheit vorliegen.

Da bei der Kugelpolierung nur dann ein einwandfreier Glanz erreicht wird, wenn die Kugeln selbst einen absoluten Hochglanz aufweisen, ist die sorgsame Pflege des Kugelmateriale Vorbedingung für eine erfolgreiche Politur. Alle neuen Stahlkugeln, die von Fachfirmen vertrieben werden, sind des besseren Rostschutzes wegen eingefettet, so daß vor Inbetriebnahme zunächst diese Schutzschicht mit Benzin, Benzol oder Benzinol entfernt werden muß. Ölige und fettige Kugeln sind für die Polierung unbrauchbar, da sie Ware und Trommel verschmieren. Der Vorreinigung in Benzin folgt ein kurzes Abkochen in Entfettungslauge, ehe die Kugeln in die Trommel gefüllt werden, wo sie längere Zeit ohne Poliergut mit Polierlösung laufen, bis die Oberfläche einen tadellosen Spiegelglanz angenommen hat. Um den Kugeln bei längerem Gebrauch stets den notwendigen Hochglanz zu erhalten, empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit die erwähnte Beschickung der Trommel mit Kugeln allein zu wiederholen, wobei die Polierlösung mehrmalig — je nach Bedarf — zu erneuern ist. Durch dieses Trommeln erreicht man gleichzeitig eine Reinigung der Trommel,

deren Holzwände durch abgetrommelte Metallflitter mit der Zeit verschmiert werden.

Falls die Kugeln stärker verschmutzt sind, also eine graue und unansehnliche Farbe angenommen haben, muß eine gründliche Reinigung durch Abkochen in einer Lösung aus 2–3 kg Ätznatron und 0,5–1 kg Cyannatrium pro 100 Liter Wasser für 20–40 Minuten erfolgen. Durch nachträgliches Polieren in der Trommel unter sich wird dann der Hochglanz wiederhergestellt. Sollen die Kugeln längere Zeit außer Betrieb gesetzt werden, so sind sie in einer Cyannatriumlösung (0,5 kg pro 100 Liter Wasser), die die Kugeln restlos bedecken muß, aufzubewahren, andernfalls müssen die Kugeln sorgfältig getrocknet und mit säurefreiem Rostschutzöl eingefettet werden. Die Kugeln dürfen dagegen keinesfalls in feuchtem Zustande an der Luft liegen oder unter reinem Wasser aufbewahrt werden, da sie dann schon innerhalb kürzester Zeit rosten. Derartige mit Rostnarben behaftete Kugeln sind für den Kugelpolierprozeß unbrauchbar.

Neben der außerordentlichen Bedeutung, die der Verwendung von nur bestem Kugelmateriel für die Polierung zukommt, ist weiterhin die richtige Wahl der Polierflüssigkeit für den Erfolg oder Mißerfolg der Polierung entscheidend. Während in den ersten Jahren nach Einführung des Trommelpolierverfahrens das Poliergut noch in schnellaufenden „Holzfässern“ mit Poliermitteln, wie Sägespäne, Polierrotpulver, Kalk usw. bearbeitet worden ist und oft ein tage-, ja wochenlanges Trommeln erforderte, wurde diese umständliche Arbeitsweise durch Einführung flüssiger Poliermittel wesentlich verbessert und vereinfacht. Als eines der ersten Poliermittel bediente man sich der Seifenlösung, die sowohl aus der gewöhnlichen Kern- und Schmierseife, als auch aus Seifenpulver angesetzt wurde. Diese Lösungen haben sich hauptsächlich zur Polierung von Messing und Kupfer, ferner versilberten und vergoldeten Massenartikeln gut bewährt, neigen jedoch — besonders bei Benutzung von hartem, kalkhaltigen Wasser — zur Bildung unlöslicher Kalkseife, welche dann Kugeln und Ware verschmiert. Andererseits entstehen an besonders kalten Tagen unliebsame Störungen, wenn zu der Kugelmasse kaltes Leitungswasser gegeben wird und sich das Seifenpulver usw. zu schwer löst bzw. Kalkseife ausgeschieden wird. Die aus Seifenprodukten hergestellten Polierlösungen müssen deshalb Mindesttemperaturen von 18 bis 20° besitzen.

Im Laufe der weiteren Entwicklung ging man dann dazu über, anorganische Salze, die ihrer reinigenden und oxydentfernenden Wirkung wegen bereits aus der Entfettung her bekannt waren, auch als Poliermittel zu benutzen. Es waren dies die Hydroxyde, Carbonate, Bicarbonate und Cyanverbindungen der Alkalimetalle, und zwar besonders diejenigen des Natriums und Kaliums. Die Polierresultate der aus diesen Salzen angesetzten Lösungen sind bei Messing und Kupfer sehr gute, weil Oxyde und sonstiger Anlauf durch das Cyansalz restlos entfernt werden. Ein Nachteil in der Verwendung dieser Lösungen liegt in ihrer Giftigkeit, da das Bedienungspersonal mehr oder weniger mit der Polierlösung in Berührung kommt.

Die neuzeitlichen Poliersalze bzw. deren Lösungen, welche jetzt allgemein in der Metallwarenindustrie zur Trommelpolierung benutzt werden, sind den vorstehend beschriebenen einfachen Lösungen weitaus überlegen: Durch Verwendung organischer Verbindungen, wie z. B. von Fettsäurederivaten, Alkoholsulfonaten usw., wird die bei den Seifenlösungen so gefürchtete Bildung von Kalkseife beseitigt, da diese Derivate auch bei sehr hartem Wasser keine Verbindungen mit dem Härtebildner eingehen. Zu dem guten Emulgier- und Reinigungsvermögen dieser Verbindungen tritt noch die Beständigkeit gegenüber verdünnten Säuren und Alkalien, was wiederum die Präparierung mit alkalisch reagierenden Salzen, wie z. B. den Carbonaten der Alkalimetalle, gestattet. Hierdurch werden auch die giftigen Cyan-

verbindungen nicht mehr benötigt, die häufig in den handelsüblichen Polierpräparaten anzutreffen sind.

Bei den bereits genannten Abkömmlingen der Fettsäuren sind besonders deren Amide zu erwähnen, die in Verbindung mit einem Taurin ein hervorragendes Poliermittel für alle Metalle geben. Die bei manchen Poliermitteln lästige und zu starke Schaumbildung wird durch Benutzung dieser Präparation restlos ausgeschaltet, ganz gleich, ob nun die Lösung im normalen Verhältnis (5–10 g/l) oder stärker konzentriert Anwendung findet. Das Verfahren ist durch Patent¹⁾ geschützt und bildet die Grundlage für die von den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. hergestellten „Glanzwunder-Poliersalze“.

Weiterhin sei noch auf die Verwendung oxydierter Öle hingewiesen, die den Poliersalzen in gewissen Mengen beigegeben werden und neben ihren wasserlöslichen Eigenschaften ein sehr gutes Benetzungsvermögen besitzen. Die Abscheidung von Kalkseife wird durch diese Öle zurückgedrängt bzw. gänzlich verhindert.

Schließlich wären noch unter den zahlreichen auf organischer Grundlage präparierten Poliersalzen jene zu nennen, die Neutralsalze organischer Säuren wie z. B. der Oxalsäure, Malonsäure, Citronensäure usw. in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen enthalten. Diese Polierpräparate zeichnen sich dadurch aus, daß sie leichtere Rost- und Zunderrückstände beim Polieren mit entfernen und dadurch das Vorbeizen des Poliergutes in vielen Fällen überflüssig machen.

Ein guter Hochglanz der Ware ist nur dann möglich, wenn Polierkugeln, Poliergut und Polierlösung frei von Schmutz, abgetrommelten Metallflittern und sonstigen Verunreinigungen sind. Die Polierlösung muß also öfters ganz oder teilweise erneuert werden. Falls die Polierlösung nicht zu sehr verschmutzt ist, genügt es in vielen Fällen, sie in einem besonderen Gefäß (zweckmäßig Steinzeug) von dem abgetrommelten Polierstaub absetzen zu lassen und die geklärte, bräunlich gefärbte Lösung mit neu angesetzter Polierflüssigkeit zu versetzen.

Bei größeren Poliertrommel-Anlagen wird man zur bequemen Erneuerung bzw. Regenerierung der Polierflüssigkeit und Wiederfüllung der Trommeln oberhalb dieser Trommel-Apparatur ein Vorratsgefäß mit Polierflüssigkeit anordnen, von dem diese Lösung durch Verteilungsrohre den einzelnen Trommeln zugeführt wird. Auch kann man zweckmäßig die in die einzelnen, unter den Trommeln angeordneten Auffangbehälter abgeflossene, noch brauchbare Polierlösung durch Flügelpumpen den Poliertrommeln ohne viel Arbeitsaufwand zuführen. Abb. 326 veranschaulicht schematisch eine derartige Anlage, wobei V das Vorratsgefäß, R das Verteilungsrohr mit Abzapfstelle, T die Trommeln, A die Auffanggefäße und F die Flügelpumpen bedeuten.

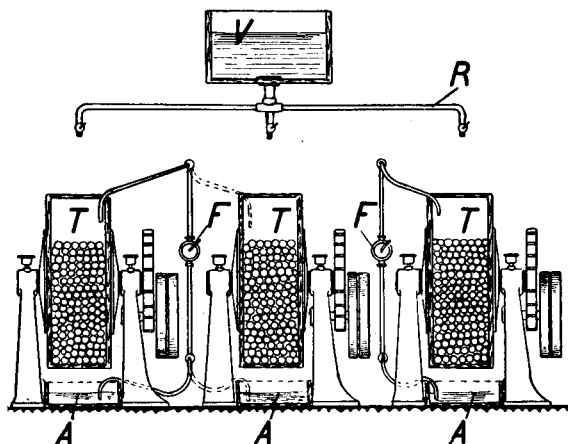


Abb. 326.

¹⁾ W. WÜRKER: DRP. 600311 v. 4. 1. 1933.

In vielen Betrieben, die das Kugelpolierv Verfahren anwenden, bringt es das Fabrikationsprogramm mit sich, daß Gegenstände der verschiedensten Metalle sowie deren Legierungen zu polieren sind. Dieses erfordert infolgedessen eine Lagerhaltung verschiedener Sorten von Poliersalzen, da z. B. die für Eisen und Stahl brauchbaren Polierlösungen nicht für Artikel aus Kupfer, Messing, Aluminium oder Zink usw. verwendbar sind. Durch Einführung eines neuen giffreien und kaum schäumenden Poliersalzes¹⁾ wurde der Industrie ein Universal-Poliermittel für alle Metalle zur Verfügung gestellt, das eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung des Trommelpolierprozesses bedeutet.

Zur Herstellung der entsprechenden Polierlösungen werden folgende Mengen dieses Salzes verwendet:

Für Artikel aus:	auf 1 Liter Wasser
Eisen, Stahl, Nickel	10–15 g
Kupfer, Messing, Bronze, Alpaka	10 g
Gold, Silber, galv. veredelte Teile	5–10 g
Aluminium und -legierungen, Zink, Zinn	5–10 g
Magnesium (Elektron usw.)	5–10 g

Da sich ferner das Poliersalz durch gute Löslichkeit auszeichnet, genügt schon kaltes oder schwach erwärmtes Wasser, um ein restloses Auflösen zu erreichen. Deshalb kann auch das Poliersalz in der Trommel direkt aufgelöst werden, ganz gleich, ob es sich nun um die erste Füllung oder aber lediglich um den Ersatz der teilweise verbrauchten Polierlösung handelt. Die angesetzte Polierlösung reicht für 2–3 Beschickungen aus, ehe die Lösung erschöpft ist. Zeigt es sich, daß die an sich saubere und fettfreie Ware keinen genügenden Glanz annimmt, so ist dies der Beweis dafür, daß die Lösung verbraucht ist und durch Zusatz von Poliersalz aufgefrischt oder aber neu angesetzt werden muß.

Da die richtige Vorbehandlung der Gegenstände für die nachfolgende Polierung sehr wichtig ist und bei den einzelnen Metallen voneinander abweicht, sei in der nachfolgenden Aufstellung eine kurze Zusammenfassung über die verschiedenen Arbeitsgänge vor der Polierung gegeben.

Arbeitsgang	Eisen	Kupfer, Messing	Magnesium (Elektron usw.)	Aluminium und -legierungen	Zink und -legierungen
Vorentfettung . .	Trichlor- äthylen	Trichlor- äthylen	Perchloräthylen	Perchlor- äthylen	Trichlor- äthylen
Hauptentfettung	Entfet- tungslauge	Entfettungs- lauge	alkalische Aluminiumbeize	alkalische Aluminiumbeize	Soda- lösung 1 : 40
Beizung	Schwefel- säure 1 : 10	Glanz Brenne	800 cm ³ Wasser, 100 cm ³ Salz- säure, 100 cm ³ Salpeter- säure	Salpeter- säure 1 : 1	Salpeter- oder Phosphor- säure 1 : 20
Dekapierung . .	—	Cyankalium- lösung 1 : 10	—	—	—

¹⁾ Poliersalz „Glanzwunder“; Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Falls ein Betrieb ausschließlich Eisen- und Stahlteile zu polieren hat, so ist eines der erwähnten Eisenpoliersalze vorzuziehen, da die aus derartigen Salzen hergestellten Polierlösungen auch leicht verrostete und verzünderte Stellen beseitigen. In diesem Falle kann das übliche Beizen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erspart werden. Liegen stärker verzünderte und verrostete Artikel vor, so kann man solche Teile zuerst in bereits gebrauchter Polierflüssigkeit etwa 1–3 Stunden vortrommeln. Hierauf gießt man die schmutzige Lösung ab, wäscht die Kugeln und Ware mehrmals mit Leitungswasser ab und poliert dann nochmals mit frischer Polierflüssigkeit. Das Eisenpoliersalz wird in kaltem Leitungswasser (20 g/l) aufgelöst und ergibt eine neutrale, nicht giftige Lösung von vorzüglicher Polierkraft. Diese Polierflüssigkeit darf jedoch, was besonders zu beachten ist, weder mit Ätzkali noch Soda- oder Seifenlösung in Verbindung gebracht werden, weil sonst die Polierstahlkugeln blind werden und die in die Trommel eingefüllten Massenartikel keinen Glanz annehmen. Es müssen deshalb Poliertrommeln, in denen vorher mit alkalischen Polierflüssigkeiten, Seifenlösungen u. dgl. gearbeitet wurde, vorher gründlich gereinigt werden, ehe sie mit dem Eisenpoliersalz mit Erfolg benutzt werden können. Man läßt die Trommeln deshalb so lange mit frischem Wasser (das man öfters erneuert) und Stahlkugeln laufen, bis die Lösung rotes Lackmuspapier nicht mehr verfärbt. Sollten trotz dieser Vorsicht in alten Trommeln, in denen bisher mit alkalischen Salzen oder mit Seife gearbeitet wurde, beim Einfüllen der Poliersalzlösung die Kugeln blind werden oder gar verschmieren, so muß erst so lange mit Eisenpoliersalz gerollt werden, bis die Kugeln Spiegelhochglanz annehmen. Die Polierkugeln bleiben jedoch dann dauernd hochglänzend und liefern in kürzester Zeit eine hochglänzend polierte Ware, die nach dem Abspülen in fließendem Wasser direkt galvanisiert werden kann. Die Polierflüssigkeit läßt sich wiederholt verwenden, und zwar solange, bis sie eine tiefdunkle Färbung angenommen hat. Spätestens nach 2–3 Chargen soll aber die Lösung durch frische ersetzt werden.

Bei Verwendung der Eisenpoliersalzlösung zum Polieren von Massenartikeln aus Eisen und Stahl ist es sogar angängig, an Stelle der sonst für diesen Zweck üblichen Holztrommeln solche aus Eisenblech, also ohne Holzauskleidung, zu benutzen. Man wird in diesem Falle neue Eisenblechtrommeln etwa 10 Stunden lang ohne Ware mit Stahlkugeln und der Eisenpoliersalzlösung laufen lassen, um die Innenfläche der Trommeln von Rost und Zunder zu befreien, wobei man zwischendurch die Polierflüssigkeit je nach Bedarf erneuert.

Schließlich sei noch die Polierseifenlösung erwähnt, die besonders bei der Hochglanzpolierung von Gold und Silber bzw. bei vergoldeten oder versilberten Kleinteilen verwendet wird. Die Lösung ist aus Polierkernseife oder Polierseifenpulver anzusetzen, wobei etwa 5 g auf 1 Liter Wasser (warm) genommen werden. Das Auflösen ist nicht in der Trommel vorzunehmen, sondern in einem besonderen Gefäß, damit die Lösung sich absetzen und klären kann. Der beim Polieren auftretende Seifenschaum muß rein weiß aussehen, ferner die Trommel ausfüllen und soll beim Öffnen derselben nicht sofort wieder zusammenfallen. Bei zu dicker Seifenlösung wird der Schaum leicht zu konsistent, so daß kleine Kugeln darin schweben und nicht polieren können. In diesem Falle macht sich ein nachträglicher Zusatz von Wasser erforderlich. Färbt sich der Seifenschaum grau oder schwärzlich, so ist keine gute Politur mehr zu erwarten und die Trommel ist nach Beseitigung der aufgebrauchten Seifenlösung mit neuer Polierseifenlösung zu beschicken. Zeigt sich, daß bei längerem Polieren der ursprüngliche Glanz zurückgeht, so ist dies ebenfalls ein Beweis dafür, daß die Polierflüssigkeit verbraucht ist. Sollen die polierten Teile nicht weiter galvanisiert werden, so wird man dieselben ohne Ab-

spülen, also mit dem anhaftenden Seifenschaum, mit trockenen Hartholzspänen in üblicher Weise trocknen und dabei für öftere Erneuerung der Sägespäne Sorge tragen.

V. Praktisches Kugelpolieren.

1. Inbetriebsetzung der Trommeln.

Das Inbetriebsetzen der Trommeln erfolgt derart, daß diese zunächst mit warmem Wasser gefüllt werden und einige Zeit stehen bleiben, damit das Holz gut verquillt. Sind die Trommeln bereits mit anderen Polierflüssigkeiten beschickt gewesen, so muß gründlich für 1–2 Tage gewässert werden. Das Wasser ist dabei häufig zu erneuern, andernfalls können zurückgebliebene Reste die neue Polierlösung verderben. Die Trommeln werden schließlich entleert, mit vollkommen sauberen und hochglänzenden Polierstahlkugeln beschickt und mit der entsprechenden Polierlösung gefüllt. Sofern die Polierlösung nach kürzerer Laufzeit noch sauber ist und die Kugeln ihren Hochglanz beibehalten haben, kann die in der Zwischenzeit sorgfältig entfettete Ware nunmehr zur Polierung kommen. Über die Beschickungsmenge an Kugeln, Polierlösung und Ware bei einzelnen der beschriebenen Trommeltypen, ferner über Drehzahl, Kraftbedarf usw. gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Type	Trommel		Erforderliche		Beschickungs- menge an Ware	Kraft- bedarf in PS	Dreh- zahl
	Durch- messer mm	Länge mm	Kugelmenge kg (ca.)	Polier- flüssigkeit l (ca.)			
HK 20 . .	200	520	45	10	10	0,20	30–50
HK 60 . .	300	800	135	30	40	0,70	30–50
HK 90 . .	400	800	230	50	60	1,50	20–40
K 100 . .	600	200	150	25	30	0,70	20–40
K 300 . .	600	600	450	75	90	1,50	20–40

2. Polierdauer.

Über die Polierdauer lassen sich keine ganz genauen Angaben machen, vielmehr richtet sich die Polierzeit nach der Beschaffenheit der Artikel, nach den Anforderungen, die man an die Hochglanzpolitur stellt und nach der zur Verwendung kommenden Trommel. Auf Grund praktischer Erfahrungen ergeben sich folgende Polierzeiten:

Massenartikel aus Eisen und Stahl	1– 8 Stunden
Massenartikel aus gehärtetem Stahl	5–40 „
Massenartikel aus Kupfer und dessen Legierungen	1– 4 „
Massenartikel aus Nickel und dessen Legierungen	3– 6 „
Massenartikel aus Silber und Gold	1– 3 „
Massenartikel aus Weichmetall	10– 60 Minuten
Massenartikel aus Aluminium und Zink	10– 60 „
Massenartikel aus Magnesium (Elektron usw.)	15–120 „
Galvanisierte Massenartikel	2– 30 „

Bei Massenartikeln von sehr rauher Oberfläche, besonders bei gegossenen Artikeln, werden die angegebenen Zeiten mitunter noch um das Doppelte überschritten werden müssen, um den gewünschten Hochglanz zu erreichen. Bei galvanisierten Massenartikeln ist der Trommelprozeß nur kurz zu bemessen, da sonst der galvanische Niederschlag durch die aufdrückenden Kugeln gestreckt wird und sich durch diese Ausdehnung teilweise von der Unterlage losheben und abspringen kann.

3. Entleeren der Trommeln.

Das Entleeren der Trommel und Trocknen der Ware muß nach beendetem Polierprozeß möglichst rasch erfolgen, um das Anlaufen der Ware und des Poliermaterials an der Luft zu vermeiden.

Man entleert den Trommelinhalt in ein untergestelltes Sieb mit Auffangkasten, dessen Maschenweite zweckmäßig so gewählt wird, daß entweder die Kugeln oder die polierten Artikel durch die Perforierung des Siebes in den Auffangkasten fallen können (Abb. 327). Ferner ist eine Scheidung von den Polierkugeln durch Magnete dann leicht durchführbar, wenn das Poliergut selbst unmagnetisch ist. Die modernen Poliertrommeln sind zur bequemen und schnellen Entleerung häufig in eine Schutzhülle eingesetzt (Abb. 328). Nach Entfernung der Trommeldeckel und Schließung des Schutzdeckels läßt man die Trommel laufen, wodurch der Trommelinhalt in den Auffangmantel fällt und von dort aus dem darunter aufgestellten Auffangsieb zugeführt wird.

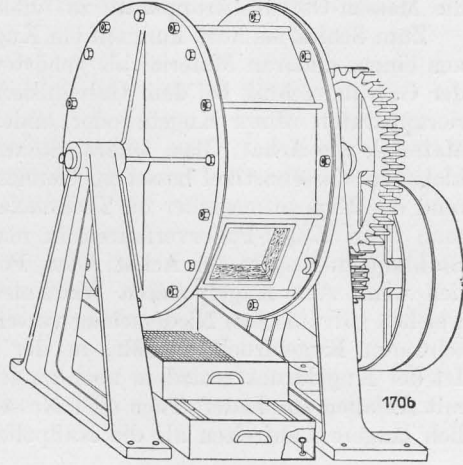


Abb. 327.

Die hochglanzpolierten Artikel sind natürlich nach Absieben und Trennen von den Stahlkugeln und der Polierlösung gut und gründlich, möglichst in fließendem Wasser oder durch scharfen Wasserstrahl zu spülen und dann sorgfältig zu trocknen. Bei größeren Betrieben wird man, wenn es die Form und Art des Artikels zuläßt, das Austrocknen mit Heißluft-Zentrifugen vornehmen, oder man wird diese

Teile noch kurz in trockenen, angewärmten, harz- und gerbsäurefreien Sägespänen austrocknen. Sehr geeignet sind hierfür die mit Gas oder Dampf heizbaren Sägespäne-Trockentrommeln, die maschinell und auf schnellstem Wege unter gleichzeitiger Wiedertrocknung der Sägespäne das Austrocknen vornehmen. Es ist unbedingt darauf zu achten, daß zum Austrocknen dieser hochglanzpolierten Massenartikel stets trockene, nicht etwa feuchte Hartholzspäne, die ein Anlaufen des Poliergutes zur Folge haben würden, verwendet werden.

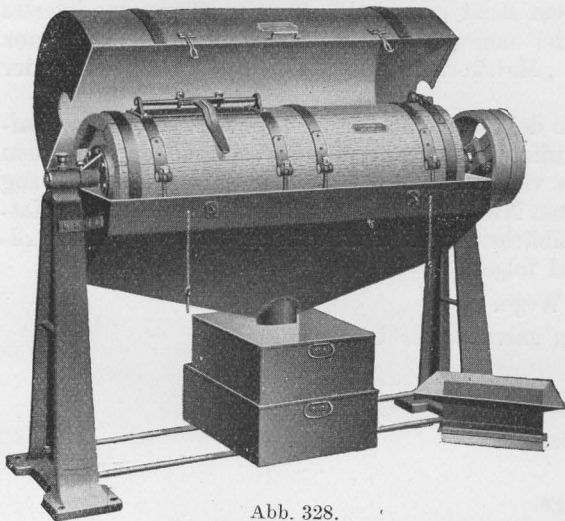


Abb. 328.

veredelt werden sollen, brauchen natürlich nicht getrocknet zu werden, es ist im Gegenteil zu empfehlen, falls eiserne Artikel vorliegen, diese nach dem Herausnehmen aus der Kugel-Poliertrommel gut abzuspielen, durch verdünnte Schwefelsäure zu ziehen (um zurückgebliebene Polierlösungsreste zu neutralisieren) und

Massenartikel, die nach dem Kugelpolieren sofort galvanisch

sie dann sofort in die Galvanisiertrommel zu geben. Kugelpolierte Massenartikel aus Kupfer und dessen Legierungen sind gut abzuspülen, in verdünnter Cyankaliumlösung nochmals zu dekapieren und nach dem Abspülen in Wasser sofort in die Massen-Galvanisierapparate zu füllen.

Zum Schluß sei noch kurz auf ein Kugelpolieren mit Kugeln hingewiesen, welche aus einem anderen Material als gehärtetem Stahl bestehen. Ähnlich wie man in der Galvanotechnik bei dem Galvanisieren von Massenartikeln in Massen-Galvanisierapparaten öfters Kugeln oder anders gestaltete Formen aus nichtleitendem Material, wie Achat, Glas, Quarz, Steinzeug u. dgl. zusetzt, um leicht aufeinander klebende Massenartikel besser zu trennen und den galvanischen Niederschlag während der Expositionsdauer im Trommelapparat gleichzeitig zu polieren, verwendet man beim Kugel-Polierv erfahren in manchen Fällen zweckmäßig an Stelle von Stahlkugeln Kugeln aus Achat, Glas, Porzellan, Quarz, Steinzeug u. dgl., namentlich wenn zum Kugelpolieren Weichmetalle oder ein mit einem verhältnismäßig weichen galvanischen Niederschlag versehenes oder solches Material, welches keinen schweren Kugeldruck aushält, in der Kugelpoliertrommel poliert werden soll. Ist der Kugeldruck trotzdem noch zu schwer, so wird hierfür das Trockenpolieren mit Abfällen aus Leder, Tuch oder Nesselzeug vorgenommen, das natürlich wesentlich längere Laufzeiten als die Naßpolierung mit Kugeln erfordert.

4. Mattieren der Metallwaren.

1. Einleitung.

In der metallverarbeitenden Industrie werden sowohl für technische als auch für dekorative Zwecke häufig mattierte Oberflächen verlangt, die z. B. als Grundlage zur besonders guten Verankerung von Metallniederschlägen dienen oder aber lediglich dekorative Wirkungen hervorrufen sollen. Bei dem dekorativen Verfahren wird an Stelle des Metallglanzes ein nicht glänzendes oder im Glanz gemildertes „Matt“ verlangt, das — je nach der angewendeten Mattiermethode — einen ganz bestimmten Matteffekt, wie z. B. „Mattkorn“ (grob und fein), „Mattglanz“ oder „Strichmatt“ ergibt.

Ob bei einer Galvanisierung die dekorative Mattierung vor oder nach dem Auftragen des Metallüberzuges stattzufinden hat, richtet sich vollkommen nach dem betreffenden Mattierv erfahren. In vielen Fällen erzeugt der galvanische Überzug selbst einen feinkörnigen und matten Niederschlag, so daß auch diese Art der Mattierung hier zu erwähnen ist. Die üblichen in der Praxis zur Mattierung von Metallwaren eingeführten Verfahren sind folgende:

1. Mattieren auf chemischem Wege.
2. Mattieren durch Aufbringen galvanischer Überzüge.
3. Mattieren mit der Bürste.
4. Mattieren durch Trommeln.
5. Mattieren durch Sandstrahlen.

2. Mattieren auf chemischem Wege.

Die älteste Mattiermethode ist die des Mattbrennens, unter Zuhilfenahme geeigneter Säuremischungen, die im Kapitel „Gelbbrennen“ bereits besprochen wurden, weshalb hier auf diese Methode nicht näher eingegangen werden soll. Die chemische Mattierung wird meist nur auf Blechartikel angewendet, während für Gußartikel mechanische Mattiermethoden in Frage kommen.

3. Mattieren durch galvanische Überzüge.

Während das Mattbeizen und -brennen nur für Aluminium sowie Messing und Kupfer anwendbar ist, besteht neben dem Sandstrahlen und Mattbürsten noch eine universelle Anwendungsmöglichkeit für die Erzielung matter Oberflächen auf allen Metallen in der normalerweise matten Abscheidung galvanischer Niederschläge. Ein Kupferniederschlag aus dem sauren Kupfergalvanoplastikbad weist z. B. ein sehr schönes und feinkörniges Matt auf, wenn mit möglichst geringer Stromdichte ($0,5\text{--}0,6\text{ A/dm}^2$) gearbeitet worden ist. Gegenstände, die matt vergoldet werden sollen, werden daher oft vorher kurz verkupfert oder versilbert, wobei der anschließende Goldniederschlag dann ebenfalls matt ausfällt. Die Methode wird namentlich zum Mattvergolden bzw. -versilbern von Knöpfen für Marine-Uniformen, bei Zifferblättern, Stockgriffen u. dgl. verwendet. Auch andere Metallniederschläge lassen sich auf diese Weise für die Erzielung matter Oberflächen verwenden. Ein sehr schönes Matt entsteht auch bei direkter Verchromung von Cadmium-, Zinn- oder Zinkniederschlägen, da Chrom sich auf diesen Metallen auch bei Hochglanzvorpolutur matt abscheidet. Sollen ausnahmsweise auch Gegenstände aus Britannia u. ä. auf diese Weise mattiert werden, so verlangt es die Natur dieser Metalle, daß sie vorher in diesem cyanidischen Kupferbad verkupfert werden und das weiche Matt, wie es nur in dem sauren Kupferbad zu erhalten ist, durch nachheriges Einhängen der verkupferten Waren in dieses geschaffen wird.

Sehr schöne Effekte erzielt man bei der galvanischen Mattierung, wenn man auf einer glänzenden Fläche diejenigen Teile, welche glänzend erhalten werden sollen, abdeckt, wodurch man ganze Bilder oder Ornamente glänzend aussparen kann; die übrigen Teile galvanisch mattiert, die Abdeckungsschicht dann entfernt und dann das Ganze vernickelt, versilbert oder vergoldet. Vielfach üblich ist es auch, mattversilberte oder -vergoldete Teile, z. B. Knöpfe, an den erhabenen Stellen nachträglich mit dem Stahl oder Blutstein auf Hochglanz zu bringen.

4. Mattieren mit der Bürste.

Die einfachste Methode ist die des sogenannten Mattschlagens mittels eigens dazu gefertigter Zirkularbürsten aus Stahl- oder Messingdraht (Mattierbürste). Selbstredend muß in diesem Falle der Draht der dazu verwendeten Bürste stets härter sein als das zu mattierende Metall. Man wird also für Messing, Kupfer, Tombak, Neusilber, Silber usw. Mattierbürsten aus Stahldraht, für Gold, Silber, Britannia oder Zink solche aus Messing- oder Neusilberdraht verwenden.

Die einzelnen Drahtbündel der Bürste sind bei den stärkeren Drahtsorten in Ringen oder in Stiften frei beweglich, so daß sie während der Umdrehung der Bürste fliegen. Falls die Mattierbürste aus ganz feinem Draht hergestellt wird, wie z. B. für die Mattierung feiner vergoldeter Teile, werden die Drähte fest eingezogen und nicht in fliegenden Bündeln verwendet. Mattierbürsten müssen stets lange Drahtbündel besitzen, wie dieses in den beiden Modellen Abb. 329 und Abb. 330 ersichtlich ist. Verwendet man zu kurze Drahtbündel, so schleifen die Drähte und erzeugen mehr einen Glanzschliff als das gewünschte Matt.

Die Mattierbürste wird auf die Welle eines Kratzmotors gesteckt und mit einer der Härte des zu mattierenden Metalles entsprechenden Tourenzahl (meist 300 bis 600, für grobes Korn auch über 1000 U/min) in Tätigkeit gesetzt. Der zu mattierende Gegenstand wird trocken vorgehalten, und zwar so, daß die Spitzen der Drahtborsten schleudernd aufschlagen, jedoch nicht schleifen oder kratzen. Der Vorgang wirkt sich praktisch so aus, daß jede auf den Gegenstand auftreffende Drahtspitze eine kleine Vertiefung schlägt und so eine mit vielen kleinen Löchern besäte Oberfläche entsteht, welche dem Auge matt erscheint.

Der Charakter dieser als „Mattkorn“ bezeichneten Mattierung ist von der Drahtstärke abhängig. Stärkerer Draht gibt grobkörniges, feiner Draht ein feinkörniges Matt, desgleichen variiert die Körnung mit der Bürste. Bei hoher Tourenzahl geht das Matt mehr in eine Art Glanzschliff über.

In der Uhrenindustrie wird bei der Herstellung von Uhrwerkbestandteilen häufig ein besonders feines Matt verlangt. Dieses sogenannte „Grainieren“ wird in der Weise ausgeführt, daß die gleichartigen Kleinteile in weiche erwärmte Guttapercha eingebettet werden, die man in Form eines Kuchens auf ein Holzbrett gestrichen hat. Man läßt dann diese Kuchen mit den eingebetteten Teilen erkalten und bringt sie hierauf unter die Mattierbank. Diese Maschine läuft mit einer Tourenzahl von

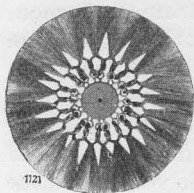


Abb. 329.

1000–1200 U/min, auf der Welle befindet sich eine Mattierbürste mit langen Drahtbündeln (bis zu 12 cm Länge) bei einer Drahtstärke von 0,15 bis 0,20 mm. Von der Seite fließt ein feiner Wasserstrahl gegen die Brettchen mit den eingebetteten Gegenständen, wobei diese einige Male im raschen Tempo unter der Bürste hin- und herbewegt werden. Das Matt stellt sich nach wenigen

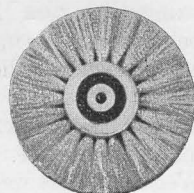


Abb. 330.

Sekunden ein, die Arbeit darf jedoch nicht übermäßig lange ausgedehnt werden, sonst geht der gewünschte Effekt verloren. Das Grainieren erfordert eine gewisse Geschicklichkeit und Einarbeitung.

Schließlich sei noch der „Mattstrich-Effekt“ erwähnt, der durch Bürsten des Gegenstandes mit Draht- oder Fiberbürsten und einem Scheuermittel, z. B. Bismehlbrei, erhalten wird. Mattstrich ergibt sich auch, wenn man bei dem vorher erwähnten Mattschlagen die Bürsten mit höherer Drehzahl laufen läßt.

5. Mattieren durch Trommeln.

Dieses Verfahren kommt nur für kleinere Teile in Frage und wird in Scheuertrommeln vorgenommen, wie es in dem Kapitel „Das Scheuern und Polieren in Trommeln und Glocken“ beschrieben ist. Man bearbeitet die Ware mit einem Brei aus Bismehl oder anderen ähnlich wirkenden Scheuermitteln in Wasser oder Öl für einige Stunden, wodurch dann eine der Körnung des betreffenden Scheuermittels entsprechende Mattierung erhalten wird. Der erzielte Matteffekt ist im Vergleich zu den übrigen Mattierv Verfahren wenig gleichmäßig und kann daher besonderen Anforderungen nicht genügen.

6. Mattieren durch Sandstrahlen.

Die zweckmäßigste und rationellste Methode der Mattierung auf mechanischem Wege ist die Behandlung der Gegenstände mit dem Sandstrahl, unter Zuhilfenahme von Sandstrahlgebläsemaschinen, wie sie in Abb. 331 bis Abb. 334 abgebildet sind¹⁾.

Diese Maschinen sind ungemein leistungsfähig. Es können damit alle Metalle sehr rasch und in großen Mengen von den anhaftenden Unreinheiten, hauptsächlich auch von der Gußhaut gründlich befreit werden; in größeren Betrieben sind daher solche Maschinen unentbehrlich.

Die Einrichtung ist folgende: In einem oben oder unten in der Maschine angebrachten Behälter befindet sich Quarzsand, Glassand oder Schmirgelpulver gröberen bzw. feineren Kornes, je nach dem zu bearbeitenden härteren oder weicheren Metall oder je nach dem gewünschten Korn, das die Metallfläche zeigen soll. Dieser

¹⁾ Hersteller: A. Gutmann, A. G. für Maschinenbau, Hamburg-Altona.

Sand rieselt durch ein Rohr und wird beim Austreten aus demselben durch Preßluft auf die auf einem Drehtisch nebeneinander aufgelegten oder von Hand in den Sandstrahl gehaltenen Waren geschleudert. Anstatt des Luftstrahles kann man dieses Schleudern des Sandes bei größeren zu dekapierenden Objekten auch mittels eines Dampfstrahles in noch intensiverer Weise bewerkstelligen (Dampfsandstrahlgebläse). Da der Quarzsand beim Blasen verhältnismäßig schnell zu Staub zer schlagen wird, verwendet man in neuerer Zeit Stahlsand, dessen Lebensdauer 40 bis 60mal so groß wie die von Quarzsand ist. Auch in hygienischer Beziehung ist Stahl-

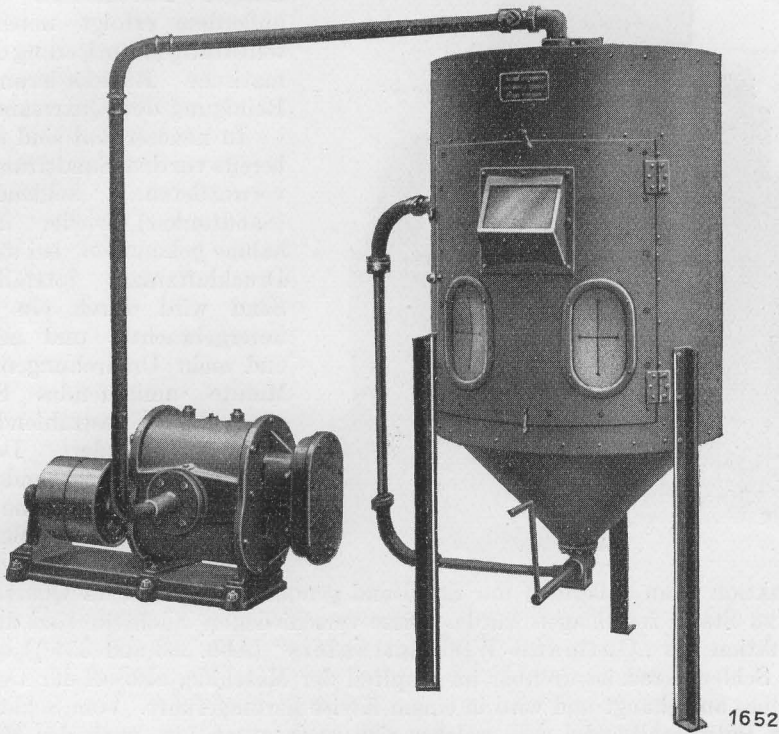


Abb. 331.

sand vorzuziehen, da neben einer wesentlich geringeren Staubentwicklung Erkrankungen durch Silicose vermieden werden. Andererseits ist Stahlsand teurer als Quarzsand; infolge seines größeren Gewichtes benötigt er auch höheren Luftdruck und neigt zum Rosten. Die modernen Sandstrahlgebläse sind sowohl für die Beschickung mit Stahlsand als auch Quarzsand, Schmirgel- bzw. Bimssteinpulver eingerichtet.

Für kleinere Artikel hat man diese Sandstrahlgebläse mit von oben blasender Düse ausgeführt (Abb. 331). Aus dem im oberen Teil des Sandstrahlgebläses angebrachten Behälter fällt das Blasmaterial in einen nach unten gerichteten Luftstrom und wird auf das Arbeitsstück geschleudert. Der verblasene Sand gelangt dann in einen Sammelbehälter unterhalb des Gebläses und wird von Hand zurückbefördert. Auch bei dieser Ausführung befindet sich die Düse in einem geschlossenen Mantel, so daß eine Belästigung des Bedienungspersonals vermieden wird. Die Werkstücke werden durch Handlöcher unter die Düse gehalten, während der Arbeits-

vorgang durch ein Fenster zu beobachten ist. Das Gebläse wird zum Mattieren von Gold- und Silberwaren, Münzen, kleinen physikalischen Instrumenten, Gegenständen aus Celluloid, Hartgummi, Porzellan, Lack- und Blechwaren benutzt, sowie zum Reinigen und Mattieren von Metallgegenständen aller Art, wie Tür- und Möbelbeschlägen, Knöpfen, Schlössern, Schnallen, Taschenbügeln, Stahlwaren u. dgl.

Für kleinere Teile, die als Massenartikel im Sandstrahlgebläse bearbeitet werden sollen, finden Drehstrahl-Sandstrahlgebläse (Abb. 332) Verwendung. Durch den Einbau feststehender Düsen ist ein wirksamer Schutz des Trommelmantels gegen früh-

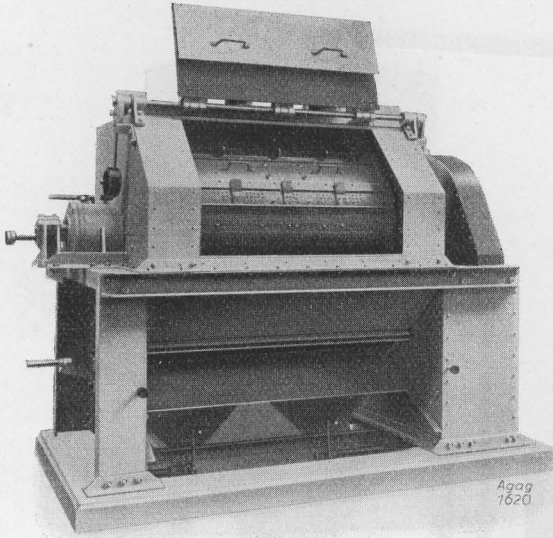


Abb. 332.

zeitiges Durchblasen erreicht, außerdem erfolgt neben einer selbsttätigen Entleerung die automatische Rückförderung und Reinigung des Quarzsandes.

In neuerer Zeit sind auch die bereits vor dem Sandstrahlgebläse verwendeten Schleuderräder (Sandfunker) wieder in Aufnahme gekommen, bei denen die Druckluftanlage fortfällt. Der Sand wird durch ein ortsfest untergebrachtes und mit 3000 und mehr Umdrehungen in der Minute umlaufendes Stahlrad gegen die zu bestrahlende Oberfläche geschleudert. Der vom Schleuderrad ausgehende Putzstrahl hat dabei nur eine einzige festgelegte Richtung. Bei diesen Schleuderradmaschinen älterer

Konstruktion kann außerdem nur Stahlsand genommen werden, da Quarzsand zu schnell zu Staub zerschlagen würde. Diese verschiedenen Nachteile sind durch die Konstruktion des „Gutmann-Wirbelstrahlers“ (Abb. 333 und 334¹⁾) behoben.

Das Schleuderrad ist drehbar im Kopfteil der Maschine, also an der Decke des Blasraumes aufgehängt und wird in einem Kreise herumgeführt. Vom Schleuderrad geht ein Putzstrahlbündel aus, welches sich nach unten hin, nach der Mitte des Blasraumes zu, kegelförmig erweitert, so daß die Arbeitsstücke nicht nur von oben, sondern auch seitlich getroffen werden. Die Arbeitsstücke werden bei einem einzigen Durchgang im Zeitraum von knapp 1 Minute annähernd 10mal von dem ringförmigen Putzstrahl bestrichen. Während dieser Umkreisungen der Arbeitsstücke durch den Putzstrahl wandern die Gegenstände durch die Eigenbewegung des Drehtisches unter dem Putzstrahl langsam weiter, wodurch die Einfallwinkel der ringförmigen Anstrahlung sich fortlaufend ändern und so die Putzwirkung steigern. Während bei den üblichen Schleuderradmaschinen der Sand dem Schleuderrad durch ein Becherwerk zugeführt und erst im Schleuderrad beschleunigt wird, ist er beim Wirbelstrahler durch den in der Radmitte entstehenden Unterdruck mit Luft gemischt, gewissermaßen also in ein Luftpolster eingebettet, wird dann angesaugt und tritt so schon mit großer Geschwindigkeit in das Rad ein. Durch diese Arbeitsweise wird der Sand weniger zerschlagen als bei den älteren Schleuderradmaschinen, so daß neben Stahlsand auch Quarzsand verwendbar ist. Durch eine Rutsche fällt

¹⁾ Hersteller: A. Gutmann, A. G. für Maschinenbau, Hamburg-Altona.

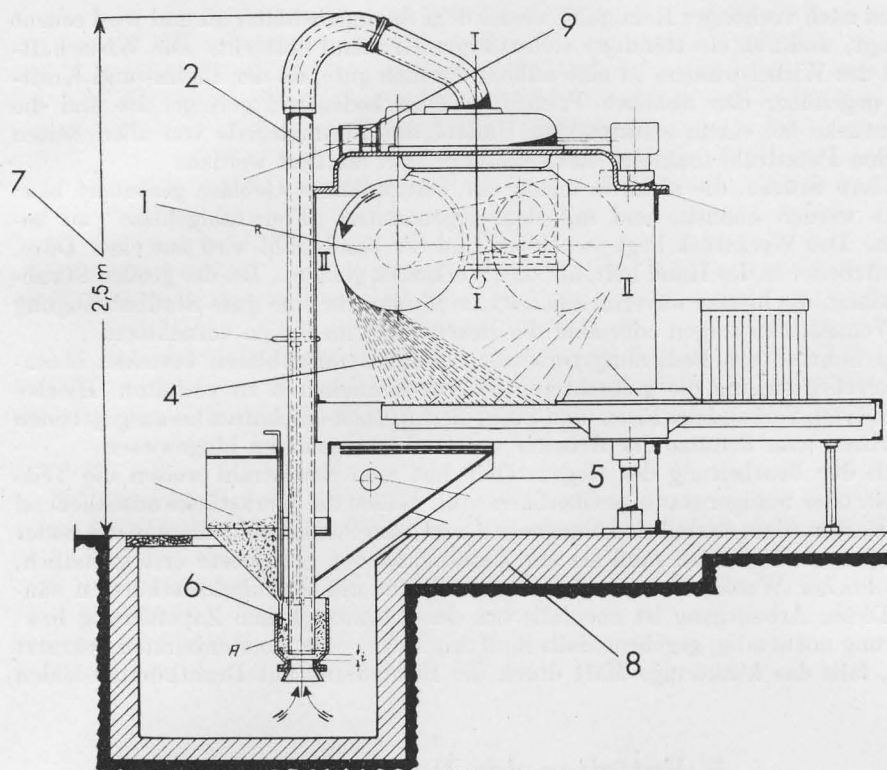


Abb. 333.

1669

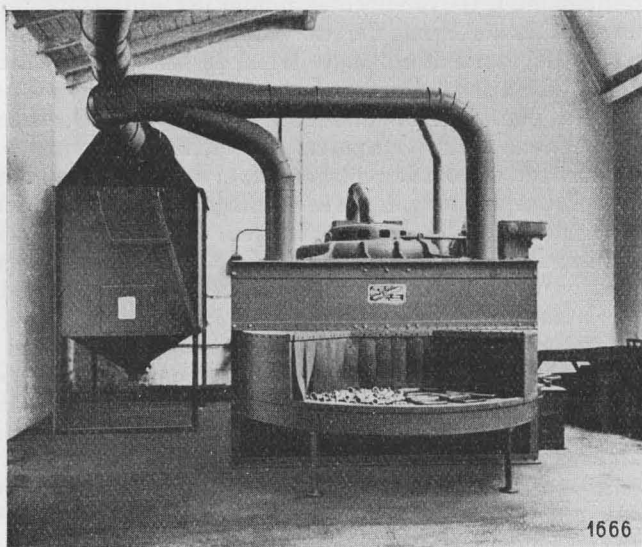


Abb. 334.

1666

der Sand nach vorheriger Reinigung wieder dem Sammelbehälter zu und wird erneut angesaugt, wodurch ein ständiger selbsttätiger Kreislauf entsteht. Die Wirtschaftlichkeit des Wirbelstrahlers ist eine außerordentlich gute, da der Raum- und Kraftbedarf gegenüber den üblichen Preßluftgebläsen bedeutend geringer ist und die Arbeitsstücke bei einem selbsttätigen Umlauf des Blasmaterials von allen Seiten durch den Putzstrahl umkreist und gesäubert bzw. mattiert werden.

Größere Stücke, die nicht in einem der vorerwähnten Gebläse gesäubert bzw. mattiert werden können, sind mit dem sogenannten „Freistrahlegebläse“ zu bearbeiten. Das Werkstück liegt am Boden und der Sandstrahl wird aus einer Düse, die der Arbeiter in der Hand hält, auf das Werkstück geleitet. Bei der großen Staubeentwicklung, die hierbei unvermeidlich ist, muß man für eine gute Staubabsaugung durch Ventilatoren sorgen oder aber die Bearbeitung im Freien vornehmen.

Zum Schutze des Bedienungspersonals an Sandstrahlgebläsen bestehen besondere Vorschriften, um die gefürchteten Silicose-Krankheiten zu verhüten. Hierbei sei auf die vom Verband der Eisen- und Stahl-Berufsgenossenschaften herausgegebenen Vorschriften zum Schutze der Arbeiter an Sandstrahlgebläsen hingewiesen.

Nach der Bearbeitung der Gegenstände mit dem Sandstrahl weisen die Teile eine mehr oder weniger staubige Oberfläche auf. Sollen die Werkstücke anschließend galvanisiert werden, so sind sie keineswegs direkt vom Sandstrahlgebläse in die Bäder zu bringen, sondern man muß sie zur Beseitigung der Staubreite erst gründlich, mit reichlicher Wasserzufuhr, auf Kratzmaschinen mit Zirkularkratzbürsten säubern. Dieser Arbeitsgang ist ebenfalls bei einer nachträglichen Zaponierung bzw. Lackierung notwendig, gegebenenfalls muß mit Faser- oder Borstenbürsten gekratzt werden, falls das feinkörnige Matt durch die Behandlung mit Drahtbürsten leiden sollte.

5. Entfetten der Metallwaren.

I. Allgemeines.

Innerhalb der gesamten Galvanotechnik nimmt der Entfettungsprozeß eine sehr wichtige Stellung ein, da der Erfolg der Galvanisierung von der mehr oder weniger guten Reinigung der Gegenstände abhängt. Wenn deshalb ein Gegenstand auf galvanischem Wege mit einem festhaftenden Überzug versehen werden soll, muß eine vollkommen saubere, von allen Öl- und Fettresten befreite Oberfläche vorliegen. Schon das Vorhandensein kleinster Spuren von Öl, Fett, Schmutz o. dgl. genügt, um ein schlechtes Haften des Niederschlages hervorzurufen, so daß dann bei geringster mechanischer Beanspruchung der Niederschlag aufsteigt. Ähnliche Mißerfolge sind auch bei der Ausführung von Metallfärbungen, Oxydierungen sowie dem Beizen oder Brennen zu erwarten, wenn die vorhergehende Entfettung ungenügend war. In diesem Falle zeigt die Ware ein fleckiges, unschönes Aussehen und ist somit für die weitere Verarbeitung nicht brauchbar.

Da in der Metallwaren-Industrie große Mengen aller möglichen Gegenstände entfettet sowie anschließend galvanisiert werden und der Grad der Verschmutzung immer stark unterschiedlich sein wird, muß der Entfettungsprozeß sich den jeweils vorliegenden Verhältnissen anpassen. Der zu beschreitende Weg bzw. die Wahl der geeigneten Entfettungsmethode hängt von der Größe und Form der Gegenstände, der Art und Stärke der Verschmutzung und den Anforderungen ab, welche der folgende Arbeitsgang stellt. Auf jeden Fall muß durch das Entfetten und Reinigen ein bestimmter Grad an Sauberkeit erreicht werden, der die fehlerfreie Weiterverarbeitung der Werkstücke ermöglicht.

Bei der Reinigung und Entfettung von Metallen werden vier Arten der Entfettung unterschieden:

1. Entfettung in organischen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, Petroleum, Trichlor- und Perchloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl.),
2. Abkochen in Entfettungslaugen,
3. Abbürsten mit Entfettungsbrei,
4. Entfettung in elektrolytischen Entfettungsbädern.

Die organischen Fettlösungsmittel zeichnen sich durch ein außerordentlich gutes Lösungsvermögen für Fette und Öle aus, ganz gleich ob diese nun mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sind. Man verwendet diese Lösungsmittel besonders zur Vorentfettung, um die gröbsten Rückstände an Öl, Fett und Schmutz von solchen Gegenständen zu entfernen, welche geschliffen, gebürstet oder poliert worden sind. Da die genannten Lösungsmittel in ihrem Verhalten gegenüber den Metallen indifferent sind, findet selbst bei längerer Entfettungsdauer keine schädliche Beeinflussung, wie z. B. Anlaufen oder Blindwerden der polierten Teile, statt.

Die Entfettungslaugen werden dann benutzt, wenn es sich um die Entfernung von Fett- und Ölrückständen tierischer oder pflanzlicher Natur handelt. Durch die zur Präparation der Entfettungslaugen verwendeten Alkalien, z. B. Ätznatron, erfolgt eine restlose Verseifung. Besondere Zusätze von Netzmitteln, Kolloiden, Silicaten, Phosphaten o. dgl. zu den Entfettungslaugen tragen infolge ihrer emulgierenden Eigenschaften zur Beschleunigung und Verbesserung der Entfettung bei.

Das Abbürsten mit Entfettungsbrei stellt zwar die einfachste, jedoch wenig wirtschaftliche Art der Reinigung von Metallen dar und kommt hauptsächlich für solche Gegenstände in Frage, die infolge ihrer Größe in den üblichen Entfettungsgefäßen nicht unterzubringen sind. Diese mechanische Bearbeitung durch Abbürsten oder Abwaschen kann durch richtige und sinngemäße Präparierung des Entfettungsmittels eine wesentliche Unterstützung erfahren, wenn auch hier die oben erwähnten Zusätze (Silicate, Phosphate usw.) verwendet werden.

Bei der elektrolytischen Entfettung findet neben der normalen Verseifung und Emulgierung der Öl- und Fettrückstände noch eine kräftige Wasserstoffentwicklung an der kathodisch geschalteten Ware statt. Während durch die im Entfettungsbad vorhandenen Alkalien das verseifbare Fett zu wasserlöslichem fettsauren Natrium bzw. Kalium und Glycerin zerlegt wird, hebt die äußerst kräftige Wasserstoffentwicklung den noch am Werkstück verbleibenden Schmutz sowie die nicht verseifbaren Rückstände ab. Die Wasserstoffentwicklung ersetzt also z. T. die sonst bei Verwendung von Fettlösungsmitteln, Entfettungslaugen und Entfettungsbrei durch Abbürsten oder Bewegung der Flüssigkeit (Flutung) erfolgende mechanische Ablösung der Fettsubstanzen.

Ehe die einzelnen Entfettungsmittel besprochen werden, sei noch kurz auf die Anwendungsmöglichkeiten der einzelnen oder nach Bedarf miteinander kombinierten Entfettungsarten hingewiesen. Die Verwendung von organischen Lösungsmitteln allein zur Entfettung vor der Galvanisierung gibt praktisch keine vollkommen fettfreie Oberfläche, weil aus Gründen der Wirtschaftlichkeit nicht für jede Beschickung neues Lösungsmittel genommen werden kann. Sobald nämlich Fett oder Öl in dem betreffenden Fettlösungsmittel gelöst ist, wird nach dem Herausnehmen der Ware durch Verdunstung des noch anhaftenden Fettlösungsmittels ein — wenn auch geringer — Fettrückstand verbleiben. Die endgültige und restlose Entfernung dieser Fettsuren wird dann durch Einschaltung einer der drei übrigen

Entfettungsarten übernommen. Welcher dieser drei Entfettungsprozesse nun in Frage kommt, richtet sich nach der Größe und Form, sowie der Profilierung und Sperrigkeit der Gegenstände. Normale und nicht zu große Werkstücke werden entweder in einer Entfettungslauge oder aber im elektrolytischen Entfettungsbad entfettet, während das Abbürsten mit Entfettungsbrei speziell bei großen, sperrigen oder gebördelten Teilen erfolgt, wo sich sonst Reste der Lauge bzw. des Entfettungsbades festsetzen können. Für Massenartikel ist die Vorentfettung in einem organischen Lösungsmittel und das nachfolgende Abkochen in einer Entfettungslauge zu empfehlen. In selteneren Fällen, also dort, wo die Werkstücke schon so gut wie fast fettfrei in der Produktion anfallen, kann die Vorbehandlung in dem organischen Lösungsmittel fortfallen, so daß dann nur eine einmalige Entfettung in einer Lauge oder im elektrolytischen Entfettungsbad bzw. durch Abbürsten mit Entfettungsbrei genügt. Allgemein wird man jedoch aus Sicherheitsgründen stets zwei Entfettungsarten anwenden, die sich folgendermaßen miteinander verbinden lassen:

1. Entfettung in einem organischen Lösungsmittel, Abreiben in Sägespänen und Abbürsten mit Entfettungsbrei, oder
2. Entfettung in einem organischen Lösungsmittel und Abkochen in einer Lauge, oder
3. Entfettung in einem organischen Fettlösungsmittel und elektrolytische Entfettung, oder
4. Abkochen in Lauge und Abbürsten mit Entfettungsbrei oder
5. Abkochen in Lauge und elektrolytische Entfettung.

Nachdem die verschiedenen Methoden und Arbeitsgänge der Entfettung eingehend behandelt sind, wären nunmehr die einzelnen Entfettungsmittel nebst den zur Entfettung benutzten Apparaturen zu besprechen.

II. Organische Fettlösungsmittel.

1. Brennbare Stoffe.

Die organischen Fettlösungsmittel lassen sich in brennbare und nicht brennbare Lösemittel einteilen. Zu den ältesten und bekanntesten Reinigungsverfahren gehört die Verwendung von Benzin, Petroleum, Benzol, Toluol u. dgl., die trotz ihrer Feuergefährlichkeit auch heute noch verhältnismäßig viel benutzt werden. In erster Linie kommen Petroleum und Benzin in Frage, während Benzol durch seine außerordentlich große Flüchtigkeit vom gesundheitlichen Standpunkt aus abzulehnen ist.

Lösungsmittel	Spez. Gewicht	Siedepunkt	Flammpunkt
Schwerbenzin	0,70–0,75	100–150°	bis + 15°
Petroleum	0,79–0,82	140–300°	21–40°
Toluol (technisch)	0,87	100–125°	+ 5°
Benzol (Solventnaphtha)	0,86–0,87	120–165°	21–28°
Benzol, rein	0,874	80– 81°	– 8°

Wenn diese Lösemittel zur Entfettung herangezogen werden, so dürfen infolge der Feuergefährlichkeit keinesfalls einfache Behälter mit einem mehr oder weniger guten Verschluß verwendet werden, sondern es sind unbedingt die von den Fachfirmen herausgebrachten Spezial-Entfettungsapparate vorzuziehen. Von den zahlreichen in der Industrie in Betrieb befindlichen Apparaten zeigt Abb. 335 als Beispiel einen sogenannten „Vorentfettungs-Apparat“¹⁾, der auch häufig unter der Bezeich-

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

nung „Benzin-Spül- und Waschtisch“ geliefert wird. Die Vorzüge eines solchen Apparates sind folgende:

1. Keine Feuergefahr bei Verwendung brennbarer Reinigungsmittel, da durch eine sinnreiche Vorrichtung im Falle einer Entzündung der Deckel des Apparates selbsttätig zufällt und das Feuer erstickt.
2. Sparsamer Materialverbrauch durch geringe Verdunstungsmöglichkeit.
3. Filtration des schmutzig gewordenen Lösungsmittels durch Ablassen in ein eingebautes Filterabteil, aus dem es gereinigt mittels angebauter Handflügelpumpe wieder in das Waschabteil befördert werden kann.

Der Apparat besteht aus drei Hauptteilen, dem äußeren Gefäß, dem Waschtrog zur Aufnahme der zu reinigenden Teile und dem im Innern befindlichen Filter. Das äußere Gefäß ist in zwei Teile getrennt, und zwar ist in dem einen Teil das gebrauchte, unreine, in dem anderen das reine Fettlösungsmittel. Die Trennungswand wird durch ein senkrecht stehendes Filter gebildet. Die Böden sind schief, einerseits zum besseren Sammeln des Schmutzes und andererseits, um möglichst den ganzen Inhalt des reinen Lösungsmittels in den auf einem Winkeleisenrahmen hängenden Waschtrog pumpen zu können. In der rechten Ecke befindet sich eine Pumpe, die die reine Lösung vom Boden hoch in den Trog hinaufdrückt. Im Trog selbst, der einen für die Ent-

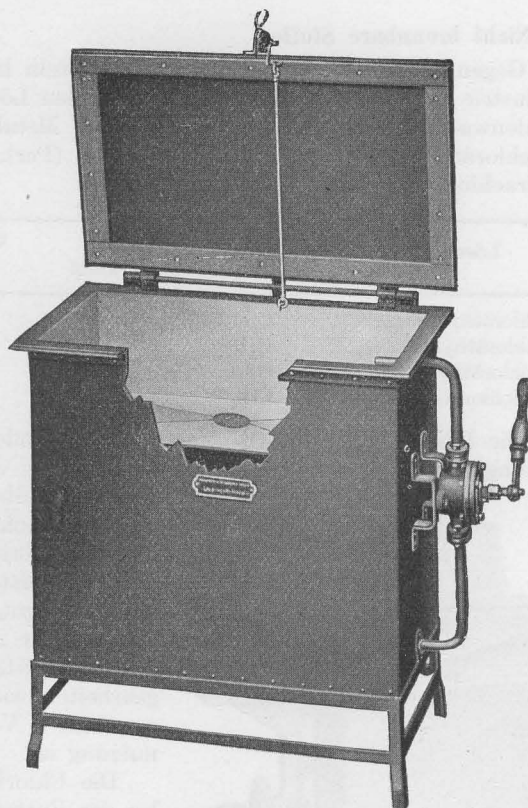


Abb. 335.

leerung nach der Mitte hin fallenden Boden hat, liegt ein feingeschlitzter Rost, auf den die zu bearbeitenden Teile gelegt werden. In der Mitte unter dem Trog ist ein Klappventil angebracht, das von außen zu betätigen ist. Soll gewaschen werden, so wird das Ventil geschlossen und das Lösungsmittel hochgepumpt. Ist die Waschung beendet, so wird das Ventil gelöst, der schmutzige Inhalt fließt nach unten und sickert allmählich durch das Filter wieder zur Pumpe, um für die nächste Waschung wieder hochgepumpt werden zu können. Die Pumpe ist luftdicht mit einer Stopfbüchse versehen und die Mündung des Kugelrohres trägt ein Kugelrückschlagventil. Außerdem ist der Deckel des Apparates so eingerichtet, daß er beim Niederlegen nochmals das Ventil und auch den ganzen Apparat luftdicht abschließt. Der sich an der tiefsten Stelle unterhalb des Filters ansammelnde Schmutz läßt sich von Zeit zu Zeit durch einen Hahn ablassen. Zur Aufrechterhaltung der Betriebssicherheit sind die an dem Deckel des Apparates angebrachten

Filzdichtungen laufend einer sorgfältigen Kontrolle zu unterziehen, damit bei einer etwaigen Entzündung der Brand selbsttätig erstickt wird.

Die für die Entfettung bestimmten Teile werden in den Apparat kurze Zeit eingelegt, nachdem vorher das Lösungsmittel mit der Pumpe hochgepumpt worden ist. Falls die anhaftenden Fettreste des Schleifmittels durch längeres Lagern verhärtet sind, muß durch Bearbeitung an Bürsten nachgeholfen werden, um aus den Vertiefungen und Bohrungen die verkrusteten Rückstände entfernen zu können.

2. Nicht brennbare Stoffe.

Gegenüber den brennbaren Lösungsmitteln haben sich in neuerer Zeit in der Industrie die unbrennbaren, nicht explosiblen Lösemittel aus der Reihe der Chlorkohlenwasserstoffe durchgesetzt. Für die Metallreinigung werden hauptsächlich Trichloräthylen (Tri) und Perchloräthylen (Per), sowie in geringerem Maße auch Tetrachlorkohlenstoff (Tetra) verwendet.

Lösungsmittel	Formel	Spez. Gewicht	Gefrierpunkt	Siedepunkt	Spez. Wärme
Dichloräthylen	$C_2H_2Cl_2$	1,290	— 80°	50–60°	0,270
Trichloräthylen	C_2HCl_3	1,475	— 78°	87°	0,228
Perchloräthylen	C_2Cl_4	1,620	— 20°	119°	0,216
Tetrachlorkohlenstoff . . .	CCl_4	1,590	— 24°	76,5°	0,210

Die Lösefähigkeit für Öl- und Fettrückstände aller Art ist bei den genannten Lösungsmitteln gleichwertig. Da jedoch der Siedepunkt des Perchloräthylens wesentlich über dem des Trichloräthylens und Tetrachlorkohlenstoffes liegt, sind die Verdunstungsverluste und Geruchsbelästigungen bei dem ersterwähnten Produkt geringer. Es ist deshalb zu empfehlen, immer dann Perchloräthylen zur Entfettung zu nehmen, wenn in offenen Gefäßen bei üblicher Raumtemperatur gearbeitet wird, wenn also z. B. der oben erwähnte Vorentfettungs-Apparat in Benutzung ist.

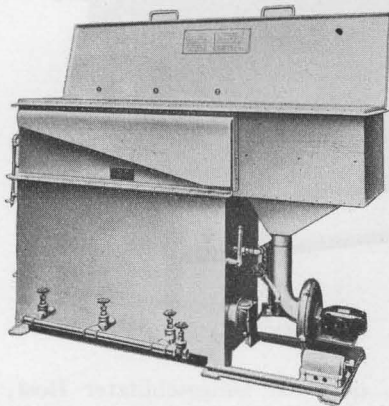


Abb. 336.

Die Chlorkohlenwasserstoffe verhalten sich bei der Entfettung von Metallen völlig indifferent, greifen also die zu reinigende Ware nicht an, sofern nicht etwa infolge einer eingetretenen Zersetzung Säurespuren vorhanden sind. Diese Säurereste können durch gelötete Gegenstände hineinkommen, die noch Rückstände der Löt-säure tragen, oder wenn das Lösungsmittel längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt worden ist (Abspaltung von Salzsäure). Die einzigen Metalle, welche den Chlorkohlenwasserstoffen, und zwar besonders dem Trichloräthylen gegenüber eine gewisse Reaktionsfähigkeit besitzen, sind Magnesium und Aluminium sowie deren Legierungen, da sie — in Form von Pulver, Staub oder Spänen — die jedem Chemiker wohlbekannte FRIEDEL-KRAFTSche Reaktion auslösen können. Bei der Entfettung in offenen Entfettungsapparaten macht sich die Reaktion durch stechend riechende Dämpfe bemerkbar, während polierte Gegenstände schnell blind werden. Durch Zusatz von etwas Wasser zum Trichloräthylen kann diese Reaktion verhindert werden. Für Aluminium, Magnesium und deren Legierungen soll aus diesen Grün-

den lieber Perchloräthylen als Trichloräthylen benutzt werden, zumindest ist jedoch die Neutralität des Lösemittels in regelmäßigen Abständen durch Ausschütteln einer Probe mit destilliertem Wasser und Prüfung des Wassers mit Lackmuspapier zu kontrollieren. Sollte trotzdem das Lösungsmittel „sauer“ geworden sein, so kann es durch Behandlung mit calcinierter Soda neutralisiert werden und ist nach anschließender Destillation wieder brauchbar.

Die Überlegenheit der nicht brennbaren Chlorkohlenwasserstoffe gegenüber Benzin und Benzol kommt besonders bei Verwendung in „Tauch-Metallreinigern“ (Abb. 336 und 337)¹⁾ bei Siedetemperatur zum Ausdruck, da hier die lösende und reinigende Wirkung wesentlich stärker ist und somit eine kürzere Expositionszeit zur Folge hat. Ein weiterer Vorzug besteht darin, das verschmutzte Lösungsmittel unmittelbar am Arbeitsplatz destillieren bzw. reinigen zu können, sofern der Tauch-Metallreiniger gleichzeitig mit einer Wasch- und Destillieranlage verbunden ist.

Auf dem Boden des Apparates befinden sich drei sogenannte Tauchkammern (Abbildung 337), welche mit Überläufen von einer Kammer in die andere ausgerüstet sind.

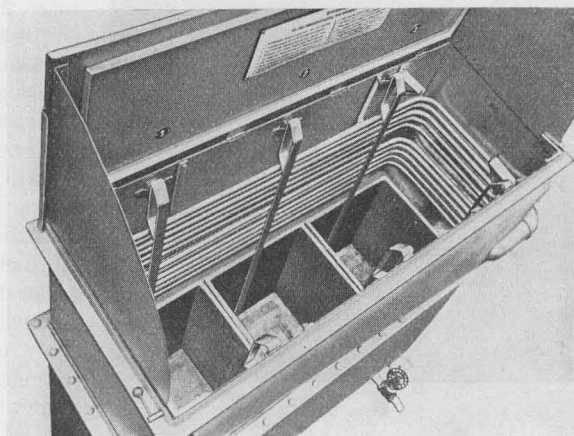


Abb. 337.

Die zu entfettenden Waren werden in Drahtkörben nacheinander in sämtliche drei Kammern getaucht, und zwar zuerst in die Kammer mit dem am meisten verschmutzten Fettlösungsmittel. Durch die nachfolgenden Tauchungen in die nächsten zwei Kammern kommt die Ware in immer reineres Fettlösungsmittel. Nach dem Herausnehmen aus der letzten Kammer ist daher nach Verdunstung des Lösemittels der zurückgebliebene Fettrückstand nur noch außerordentlich gering. Die drei Kammern werden mittels Dampf, Gas oder elektrisch beheizt. Über den Kammern befindet sich ein Kühlschlangensystem, welches die aufsteigenden Dämpfe des in den Kammern erhitzten Fettlösemittels kondensiert. Da die Dämpfe an sich schwerer als Luft sind, werden sie so gut wie restlos von den Kühlschlangen wieder niedergeschlagen. Ehe die mit der gereinigten Ware gefüllten Körbe aus dem Apparat ganz herausgenommen werden, bleiben sie noch kurze Zeit in der Kühlzone, um sie hier trocknen zu lassen. Die neuesten Typen dieser Tauch-Metallreiniger sind mit einem Nachtrockentisch mit Absaugung (Abb. 336, rechte Seite) versehen, so daß selbst bei forcierter Arbeitsweise und einem zu schnellen Durchschreiten der Kühlzone eine Geruchsbelästigung nicht eintreten kann.

Die Tauchreiniger werden in der metallverarbeitenden Industrie — je nach Größe und anfallender Produktion des Waschgutes — vom einfachsten Apparat bis zur selbsttätig arbeitenden Anlage mit motorischer Waschgutbewegung und Destillieranlage verwendet. Ein Beispiel einer automatischen Entfettungsapparatur zeigt Abb. 338¹⁾.

Das in Körbe gefüllte Waschgut wird, von einer Beschickungsstelle ausgehend, mittels elektromotorisch angetriebener endloser Förderkette durch die Tauch-

¹⁾ Hersteller: Dr. A. Wacker, Ges. für elektrochem. Industrie m. b. H., München.

kammer nund eine Trocknungszone hindurchgeführt und alsdann zur Beschickungsstelle zurückgebracht. Die im Bilde links sichtbare Destillieranlage reinigt das verschmutzte Lösungsmittel, während die Förderpumpe gleichzeitig für ständigen Durchlauf des Lösemittels sorgt.

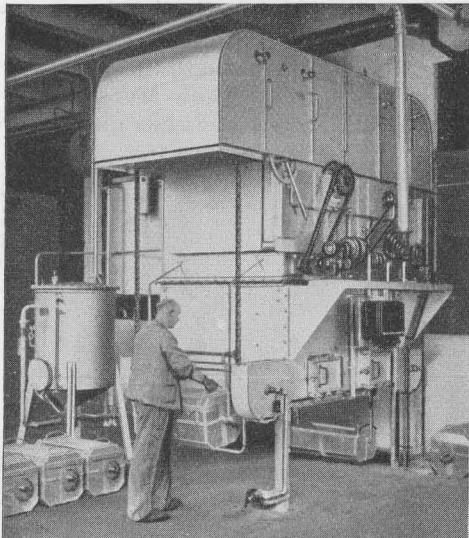


Abb. 338.

Die hygienischen Maßnahmen bei der Verwendung der Chlorkohlenwasserstoffe sind vor allen Dingen darauf gerichtet, das Bedienungspersonal vor Einatmung der Dämpfe zu schützen. Infolge der Flüchtigkeit dieser Lösemittel ist deshalb das offene Arbeiten im erwärmten Zustande in allen Fällen unzulässig, sofern nicht die beschriebenen Tauchmetallreiniger benutzt werden, während die Anwendung im kalten Zustande bei kurzer Reinigungsdauer, unter guten Entlüftungsverhältnissen, als unschädlich angesehen werden kann. Es sei an dieser Stelle nochmals dringend angeraten, nur die von den Fachfirmen gelieferten Reinigungs-Apparate, welche alle erforderlichen Sicherheitseinrichtungen besitzen, sowohl für die Chlorkohlenwasserstoffe als auch für Benzin, Benzol usw. zu benutzen.

III. Entfettungslaugen.

Die eingangs erwähnte Entfettung durch Abkochen in Entfettungslaugen dürfte das zur Zeit verbreitetste Reinigungsverfahren sein, weil die Entfettungslaugen sowohl in bezug auf Billigkeit im Verbrauch als auch auf einfache Handhabung den Forderungen nach Herabsetzung der Gestehungskosten entsprechen und sich außerdem Entfettungsmittel auf dem Markt befinden, welche ein hervorragendes Verseifungs- und Emulgierungsvermögen besitzen. Als das älteste Entfettungsmittel ist wohl das Natrium- bzw. Kaliumcarbonat (Soda bzw. Pottasche) anzuspochen, das schon im Altertum verwendet wurde. Es ist ein verhältnismäßig milde wirkendes Reinigungsmittel, welches auch heute noch mehr oder weniger zur Präparierung von Entfettungssalzen und -laugen genommen wird. Allerdings steht die entfettende und reinigende Wirkung der Alkalicarbonate den Hydroxyden der Alkalimetalle nach, so daß die aus Natrium- oder Kaliumhydroxyd angesetzten Entfettungslösungen vor Einführung der präparierten und nach modernen chemischen Gesichtspunkten hergestellten Laugen allgemein den Carbonaten vorgezogen wurden. Besonders das Natriumhydroxyd (Ätznatron, Seifenstein) diene infolge seiner außerordentlichen Reinigungswirkung und Billigkeit als Universalmittel zur Entfernung aller Öl- und Fettrückstände animalischer oder vegetabilischer Natur. Zur Beschleunigung des Entfettungsprozesses wurden mitunter noch Scheuermittel und ähnliche Produkte zugesetzt, um die Verseifung durch mechanische Nachhilfe zu unterstützen, oder aber besondere Entfettungsapparate benutzt, welche die Fachfirmen schon verhältnismäßig früh auf den Markt brachten. So wird z. B. bei dem in Abb. 339 abgebildeten Apparat die zu entfettende Ware in den Siebkörben, nach Art einer russischen Schaukel, dauernd durch die Lauge geführt und in kurzer Zeit entfettet.

Die aus Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd sowie aus allen Ätzalkalien überhaupt hergestellten Entfettungslaugen (Ansatzverhältnis 1 : 10 bis 1 : 20) lassen in ihrer Wirkung jedoch verhältnismäßig rasch nach, da die Hydroxyde sich in Carbonate umsetzen. Es kommt noch hinzu, daß bei der erforderlichen Beheizung im Falle der direkten Feuerung die Böden der Laugenbehälter häufig durchbrennen, weil die Lösungen Rückstände absetzen. Ein weiterer Nachteil ist in vielen Fällen, daß besonders bei Messing, Zink, Blei, Britannia und ähnlichen Legierungen ein zu starker Angriff auf das Grundmetall sowie Neigung zur Fleckenbildung auftritt, was wiederum die Aufstellung mehrerer Entfettungslaugen verschiedener Konzentrationen erfordern würde.

Bei den jetzt in der Galvanotechnik gebräuchlichen und von den Fachfirmen hergestellten Entfettungslösungen ist die ältere, bisher übliche Präparierung aus Ätzalkalien und Alkalicarbonaten verlassen worden, da auf Grund neuerer Forschungen anorganische bzw. organische Verbindungen mit einem ausgezeichneten Emulgier- und Benetzungsvermögen gefunden wurden. Es sind dieses u. a. folgende Verbindungen:

1. Phosphate und Silicate, die infolge ihrer hohen emulgierenden Eigenschaften eine gute reinigende und entfettende Wirkung haben. Die Metalle werden von diesen Lösungen nicht angegriffen, da der p_H -Wert dieser Verbindungen bei weitem nicht so hoch liegt wie bei den eingangs erwähnten Entfettungslaugen. Viel gebraucht werden Trinatriumphosphat und Natriummetasilicat, ferner Polyphosphate, welche die Kalkausscheidungen verhüten. Meistens kommen die genannten Salze in Verbindung mit Alkalien auf den Markt.
2. Netzmittel synthetischer, d. h. fettfreier Herkunft, von besonders guter Benetzungsfähigkeit, jedoch ohne Schaumbildung, da bei vielen Reinigungsarbeiten das Schäumen nicht erwünscht ist. Es genügen schon geringe Zusätze an Netzmitteln zur Entfettungslauge, um die Benetzung zu verbessern. Der Wirkungsgrad der Netzmittel ist außerdem von der Konzentration, Temperatur und p_H -Zahl der Entfettungslauge abhängig. Bekannte Handelsmarken dieser kapillaraktiven Netzmittel sind z. B. das Nekal, Leonil und Betan. Weitere organische Verbindungen emulgierenden Charakters stellen z. B. die neutral reagierenden Fettalkoholderivate dar, die besonders beim Reinigen von alkaliempfindlichen Metallen verwendet werden.
3. Schaumbildende Zusätze, wie Saponine (Seifenpulver, Seifenunterlauge), ferner Quillajarinde (Panamaspäne) in geringen Mengen.

Die Auswertung dieser Forschungsergebnisse führte zur Herstellung zahlreicher und bestbewährter Entfettungslaugen, wie Betazinol¹⁾, P 3²⁾, Siliron³⁾ u. a., die dem Verbraucher teils in flüssiger, teils in trockener Form geliefert werden. Die normale Entfettungsdauer beträgt etwa 5–10 Minuten, vorausgesetzt, daß die Gegenstände nicht mit übermäßig starken Fett- und Ölrückständen behaftet sind. Sollte auch bei längerem Kochen, wobei ja durch das Wallen der Lauge eine gewisse

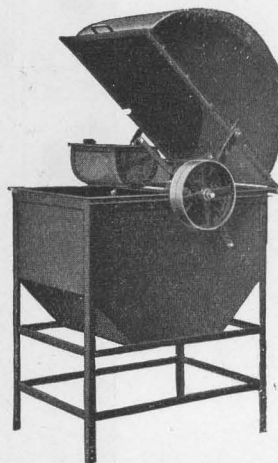


Abb. 339.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

²⁾ Hersteller: Henkel & Cie. A.-G., Düsseldorf.

³⁾ Hersteller: I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M.

mechanische Lockerung und Ablösung der Fettrückstände erfolgt, noch keine einwandfreie Entfettung erreicht werden, so empfiehlt sich die Verwendung eines Abkochapparates mit Flutungseinrichtung (Abb. 340)¹⁾. Diese Apparatur besitzt den besonderen Vorteil, daß bei Erzielung desselben Effektes die Temperaturen niedriger und die Behandlungszeiten kürzer gehalten werden können, als in einer einfachen Abkochanlage. Sie bietet also Ersparnisse an Arbeitszeit und Heizungskosten bei besserem Reinigungseffekt. Durch die dauernde kräftige



Abb. 340.

Zirkulation der Lauge werden nicht nur die genannten Rückstände beseitigt, sondern auch gleichzeitig die Oberfläche der Entfettungslösung sauber gehalten, so daß beim Herausnehmen der Teile aus der Lauge der abgelöste Schmutz sich nicht wieder auf dem Gegenstande absetzen kann.

Der Apparat besteht aus einem geschweißten Eisenbehälter, welcher mit einer Einrichtung für Dampf-, Gas- oder elektrische Beheizung versehen ist. Die Zirkulation der Badflüssigkeit bzw. Flutung wird durch eine außen am Behälter angebrachte Pumpe mit hoher Leistung bewirkt. Der Antrieb der Pumpe erfolgt durch einen gleichfalls an den Behälter montierten Motor mittels Keilriemen. Zweckmäßigerweise wird der Antrieb derart angeordnet, daß die Stromrichtung der Lauge wechselt. Die zu entfettenden Gegenstände werden entweder in einem besonders für den Apparat konstruierten Siebkorb aus Eisen oder in gelochten Steinzeugkörben in die Lauge eingebracht.

Der Flutungsapparat kann mit allen nicht zu stark schäumenden Entfettungslaugen beschickt werden.

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Bei der Galvanisierung von Metallgegenständen, die täglich in großen Mengen anfallen, erfolgt diese in Fließanlagen, wobei die Ware mit Hilfe von Transportketten automatisch durch die verschiedenen elektrolytischen Bäder geführt wird. Um den Entfettungsprozeß ebenfalls in dieses Fließsystem eingliedern zu können, wurden sogenannte Metallwaschmaschinen konstruiert, die unter Verwendung von Entfettungslaugen eine vollautomatische Reinigung vornehmen. Wie aus der schematischen Darstellung (Abb. 341)¹⁾ hervorgeht, bewegt sich die Ware von der Eintrittsstelle (links im Bilde) durch eine Waschzone, in der die angebrachten Spritzdüsen heiße Entfettungslauge von allen Seiten auf die Werkstücke aufspritzen. Nach der Entfettung wandern die Gegenstände durch die in gleicher Weise ausgebildete Spülzone, um dann — je nach der gewünschten Bearbeitung — entweder im Trockenofen getrocknet oder aber der Galvanisierung zugeführt zu werden.

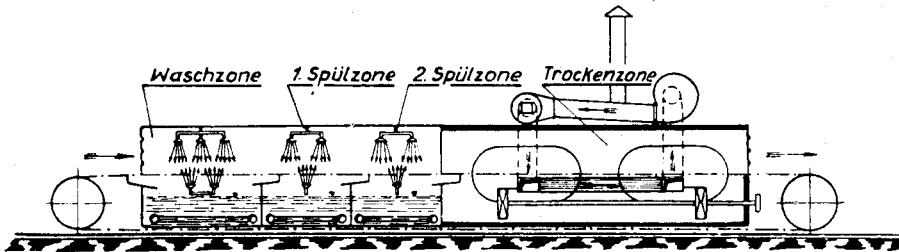


Abb. 341.

Die Reinigungswirkung der Waschmaschinen ist eine sehr gute, da die chemische Entfettung noch zusätzlich durch die mechanische Bearbeitung der Gegenstände in der Spritzzone unterstützt wird. Die Bedienung der Waschautomaten ist einfach und vollkommen gefahrlos, sie beschränkt sich auf die Überwachung der Temperaturen und der Laugenkonzentration. Bemerkt sei noch, daß die Waschmaschinen möglichst mit nichtschäumenden Entfettungslaugen zu beschicken sind.

Wenn die Reinigung durch Entfettungslaugen als letzter Arbeitsgang vor dem Galvanisieren stattfindet, ist darauf zu achten, daß alle Fett- und Laugenreste von den Werkstücken entfernt worden sind. Einwandfrei entfettete Teile müssen also nach dem Eintauchen in Wasser vollständig benetzt werden, ohne daß Fettsinseln zurückbleiben. Nach dem Spülen in Wasser erfolgt zur Sicherheit noch ein kurzes Eintauchen in stark verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (1 : 40 bis 1 : 50), damit noch etwaige Laugenreste neutralisiert werden. Vor dem Einhängen in das Galvanisierbad ist dann erneut in Wasser zu spülen.

Sind die Laugen nach längerem Gebrauch stark verschmutzt, dann empfiehlt es sich, diese Verunreinigungen, welche sich an der Oberfläche der Lauge angesammelt haben, abzuschöpfen bzw. bei Behältern mit Reinigungsabteil abzuschwemmen. Die Lösung wird dann nach Möglichkeit in einen anderen Behälter übergefüllt und der auf dem Boden sitzende Schlamm entfernt. Die so gereinigte Lösung wird durch entsprechenden Zusatz von Salz oder konzentrierter Lösung wieder auf ihre alte Konzentration gebracht und weiter zur Reinigung verwendet.

IV. Entfettungsbrei.

Das Abbürsten mit Entfettungsbrei („Abkalken“ oder „Handentfettung“) kommt in der Hauptsache bei größeren, profilierten oder gebördelten Gegenständen und ferner bei Weichmetallen (Zinn, Zink, Blei und deren Legierungen) in Frage.

¹⁾ Veröffentlichung Nr. 91 des Reichskuratoriums für Wirtschaftlichkeit „Reinigen und Entfetten von Metallteilen“, S. 38.

Zur Entfettung wird entweder Wiener Kalk oder ein präpariertes Entfettungspulver mit der entsprechenden Menge Wasser zu einem Brei verrührt. Unter Benutzung von Fiber- oder Borstenbürsten werden nun die Gegenstände mit diesem Brei kräftig abgebürstet. Hierauf erfolgt sorgfältiges Abspülen des anhaftenden Entfettungsbreies, unter gleichzeitigem Abreiben mit einem Lappen oder Gummischwamm oder einer sauberen Bürste.

Nach nochmaligem Abspülen mit einer Wasserbrause, Dekapieren in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und erneutem Abspülen können die Gegenstände sofort in das galvanische Bad eingehängt werden.

Der mit Wasser angesetzte Brei aus Wiener Kalk wirkt ähnlich verseifend wie Ätznatron oder Ätzkali, setzt sich aber nach einigen Tagen mit der in der Luft vorhandenen Kohlensäure zu kohlensaurem Kalk um und ist dann wirkungslos. Der Brei muß deshalb aller 2–3 Tage neu bereitet werden. Die erwähnten Entfettungspulver sind dagegen weitaus beständiger, da Verbindungen mit emulgierenden Eigenschaften für diese Präparationen verwendet werden, denen noch

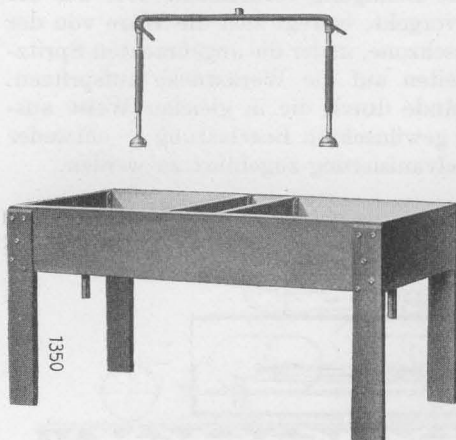


Abb. 342.

nach Bedarf Scheuermittel, wie Bimsmehl, Schlammkreide usw. zugesetzt werden können.

Die Verwendung von Entfettungsbrei bei der Reinigung von Gegenständen aller Art wird durch Benutzung von Entfettungstischen oder maschinellen Abkalkvorrichtungen wesentlich erleichtert. Es sollte deshalb in keinem galvanischen Betriebe, in dem eine Entfettung durch Abbürsten mit Entfettungsbrei zu erfolgen hat, ein besonderer Abkalk- bzw. Entfettungstisch (Abb. 342) fehlen. Der Tisch besteht aus zwei großen Abteilen und einem in der Mitte befindlichen kleinen Raum. Letzterer dient zur Aufnahme des Entfettungsbreies, während die beiden großen Abteile für das Spülwasser vorgesehen sind. Man legt praktischerweise Bretter über diese großen Abteile, und zwar 1–2 auf jede Seite, je nachdem 2 oder 4 Leute an diesen Tischen arbeiten sollen. Die zu entfettenden Waren werden auf diese Bretter gelegt und unter Zuhilfenahme des im mittleren Abteil befindlichen Entfettungsbreies von Hand mit Bürsten gereinigt. Über den großen Abteilungen befinden sich die mit Selbstschlußventil versehenen Wasserbrausen, um die entfetteten Gegenstände gründlich abspülen zu können.

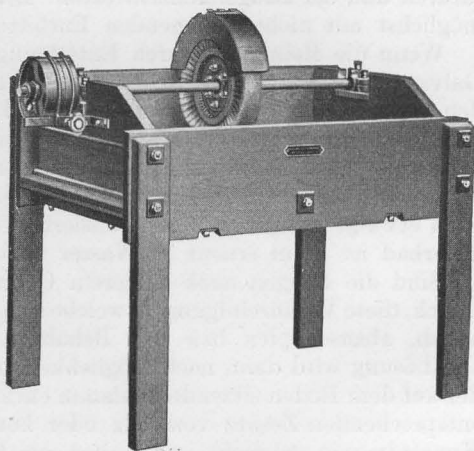


Abb. 343.

Die mechanische Bearbeitung bei der Entfettung kann durch Verwendung der in Abb. 343 abgebildeten Abkalkmaschine wesentlich verbessert werden. Die

Apparatur besteht aus einem Abkalktisch mit eingebauter Welle, auf der sich eine Zirkularbürste befindet. Die Maschine wird für eine oder mehrere Bürsten gebaut. Jede Bürste hat eine Schutzhaube, um das lästige Spritzen zu vermeiden. Die verwendeten Bürsten bestehen aus Fiber, Roßhaar u. dgl.

Daß bei der beschriebenen Reinigungsmethode der Hochglanz der Metallwaren mehr oder weniger leidet, ist nicht allzu gefährlich, denn nach vollendeter Galvanisierung wird durch das leichte Überpolieren an einer Polierscheibe der Glanz ohne weiteres wiederhergestellt. Im Interesse der sicheren Haltbarkeit des Niederschlages ist die geringe Aufrauung der Oberfläche sogar zu befürworten.

V. Elektrolytische Entfettung.

Die elektrolytische Entfettung wurde schon Ende des vorigen Jahrhunderts angewendet, da diese Art der Entfettung eine sehr einfache und praktische Reinigungsmethode darstellt.

Die Vorzüge sind:

1. Kurze Entfettungszeiten von nur 1 bis 3 Minuten,
2. bequeme Eingliederung in galvanische Fließanlagen,
3. einfache Bedienung und zuverlässige Arbeitsweise,
4. Fortfall von Handarbeit.

Zersetzt man elektrolytisch eine Lösung von Natriumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder aber beliebiger Salze der Alkalien, so bildet sich an der zu entfettenden und kathodisch geschalteten Ware neben reichlicher Wasserstoffentwicklung stets freies, äußerst wirksames Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd, welches die verseifbaren Fette zu wasserlöslichem fettsaurem Natrium bzw. Kalium und Glycerin zerlegt. Die kräftige Wasserstoffentwicklung wiederum lockert und hebt gleichzeitig die an der Metallfläche sitzende Fett- und Schmutzschicht ab, so daß durch diese doppelte Wirkung des Stromes der zu entfettende Gegenstand in kurzer Zeit fettfrei ist. An den Anoden dagegen entwickeln sich nun je nach der Natur der verwendeten Salze entweder Chlor, wenn man Chloride benutzt, oder Schwefelsäure, wenn man Sulfate nahm, oder Sauerstoff bei Verwendung von Ätzalkalien, Kohlensäure bei Carbonaten usw. Dies natürlich immer unter der Voraussetzung, daß man mit unlöslichen Anoden arbeitet. Setzt man den Bädern aber auch z. B. Cyannatrium zu, so kann man in den alkalischen Elektrolyten auch Kupfer oder Messing und ähnliche Metalle in Lösung bringen, wodurch eine anodische Gasentwicklung dann teilweise vermieden wird.

Die elektrolytischen Entfettungsbäder werden im allgemeinen aus den Hydroxyden, Carbonaten und Cyanverbindungen der Alkalimetalle hergestellt, denen noch gewisse Zusätze benetzender und emulgierender Art gemacht werden. Das Natrium- bzw. Kaliumhydroxyd ist der Hauptbestandteil des Entfettungsbades, während die Carbonate des Natriums bzw. Kaliums die Hydroxyde nur bis zu einem gewissen Grad ersetzen können. Eine zu starke Präparierung mit Carbonaten wirkt nur als Ballast und setzt die entfettende Wirkung des Bades herab. Auf jeden Fall zeigen die Hydroxyde der Alkalimetalle unter den verschiedenen zur Präparation von Entfettungsbädern verwendeten Chemikalien die beste Streufähigkeit und sind deshalb auch als die eigentlichen Träger der Streufähigkeit anzusprechen. Eine etwas geringere Streufähigkeit kommt den Cyanverbindungen der Alkalimetalle zu; bei Carbonaten, Phosphaten u. dgl. sind die entsprechenden Werte noch geringer. Bei Vergleich der Streuwerte der Natrium- und Kaliumverbindungen

zeigen die letzteren wiederum die besseren Resultate. Während bei der Entfettung von Eisen- und Stahlteilen die entfettende Wirkung des Bades entscheidend vom Hydroxydgehalt des Elektrolyten abhängt, trifft dieses für die Entfettung von Messing und Kupfer nicht zu. Neben Zusätzen an Cyanverbindungen sind es vor allen Dingen Benetzungsmittel, die die Entfettungswirkung der Entfettungsbäder für Messing, Kupfer usw. günstig beeinflussen. Dabei können jedoch nur Netzmittel ohne Schaumbildung Verwendung finden, andernfalls besteht die Gefahr einer Knallgasentzündung durch Öffnungsfunken beim Herausnehmen der Ware. Gute Erfahrungen liegen auch mit den Silicaten als Zusatz für die Entfettungsbäder vor, und zwar sind dieses besonders die Alkalisilicate mit hohem Kieselsäuregehalt.

Die elektrolytische Entfettung eignet sich für viele nicht übermäßig stark profilierte Gegenstände ganz ausgezeichnet, während Teile mit Hohlräumen und Vertiefungen ausscheiden. Wenn auch das Streuungsvermögen der Entfettungsbäder an sich ziemlich gut ist, so wird bei profilierten Werkstücken doch immer eine bevorzugte Entfettung an den vorspringenden, der Anode am nächsten befindlichen Teilen stattfinden, während vertieft liegende Partien weit später, oft auch gar nicht, entfettet werden. An diesen nicht entfetteten Stellen kann der Elektrolyt sogar lösend auf das Grundmetall einwirken, das sich bei gewisser Anreicherung später auf den zur Entfettung eingehängten Waren niederschlägt und eine fehlerhafte Galvanisierung verursacht. In derartigen Fällen ist also die elektrolytische Entfettung nicht anwendbar, ebenso wie stark mit Schleifschmutz und unverseifbaren Fetten behaftete Gegenstände nicht im Entfettungsbad allein gereinigt werden können. Auch hier ist dann die Vorentfettung in organischen Fettlösungsmitteln usw. einzuschalten.

Die Stromverhältnisse beim elektrolytischen Entfetten entsprechen der Absicht, in möglichst kurzer Zeit eine restlose Entfettung zu erzielen; deshalb arbeitet man mit hohen Stromdichten (5 A/dm^2 und mehr) und braucht, je nach Größe der Gegenstände, Badspannungen von 6–10 V. Die Expositionszeit beträgt 1 bis 3 Minuten und soll möglichst nicht überschritten werden, weil sonst vom Gegenstand zu viel Wasserstoff aufgenommen wird, der die Haftfestigkeit der anschließend aufgetragenen Niederschläge beeinträchtigt. Neueren Untersuchungen zufolge ist es ratsam, mit höherer Stromdichte zu entfetten, da die Wasserstoffaufnahme sich nicht nur nach der insgesamt durchgegangenen Ampereminutenzahl, sondern auch nach der angewandten Stromdichte richtet. Es ist also günstiger, mit z. B. 10 A/dm^2 2 Minuten lang zu entfetten als mit 2 A/dm^2 für 10 Minuten. Entfettungszeiten von maximal 5–6 Minuten sollten keinesfalls überschritten werden. Um die schädliche Wasserstoffbeladung, besonders von Eisen- und Stahlgegenständen, zu vermeiden, wird häufig die sogenannte Doppelentfettung benutzt, d. h. nach der üblichen kathodischen Reinigung erfolgt durch Umpolen des Stromes eine anodische Nachbehandlung im gleichen Entfettungsbad. Hierbei soll der anodisch gebildete Sauerstoff den vom Eisen absorbierten Wasserstoff unschädlich machen. Einen ähnlichen Zweck verfolgt man mit dem öfteren Umpolen (aller 10–20 Sekunden) der Ware, diese ist also abwechselnd Kathode bzw. Anode. Durch die schnell aufeinander folgenden Stromstöße wird die Lockerung und Entfernung der Schmutz- und Fettreste beschleunigt.

Die in Entfettungsbädern verwendeten Anoden bestehen vorzugsweise aus Reinnickel oder stark vernickelten Stahlblechen. Reiner Stahl oder Eisen sind zwar auch zulässig, doch löst sich in den Ätzalkalien stets etwas Eisen auf und scheidet sich alsbald als grauer Belag auf der Ware ab. Werden glanzpolierte Gegenstände auf elektrolytischem Wege entfettet, so würde, zumal bei Kupfer- oder Messing-Gegenständen, diese Eisenabscheidung stören. Aus diesem Grunde greift man besser zu Reinnickelanoden oder vernickelten Stahlanoden. Sollten Eisenabschei-

dungen auftreten, so genügt ein geringer Zusatz an Cyannatrium, um den Fehler zu beheben.

Die Entfettungsbäder können in vier große Gruppen eingeteilt werden, und zwar

1. Entfettungsbäder mit Vorverkupferung für alle Metalle (Aluminium, Magnesium und deren Legierungen ausgenommen).
2. Entfettungsbäder für Eisen, Stahl, Nickel.
3. Entfettungsbäder für Kupfer, Zink, Silber, Messing und deren Legierungen.
4. Entfettungsbäder für Aluminium und dessen Legierungen.

Das Entfettungsbad mit Vorverkupferung (Cuprodekapiertbad) bewirkt, wie schon der Name sagt, neben der Entfettung noch eine hauchdünne Verkupferung. Dieser Kupferniederschlag soll aber nicht etwa als Vorverkupferung im Sinne des Wortes dienen, sondern nur ein sichtbares Kontrollzeichen dafür sein, daß die elektrolytische Entfettung einwandfrei vor sich gegangen ist. Unter keinen Umständen darf im Cuprodekapiertbad länger als 1 bis 3 Minuten exponiert werden, weil der im Entfettungsbad erzielte Kupferniederschlag sehr viel Wasserstoff enthält. Bei der nachfolgenden Galvanisierung würde sonst die Haftfestigkeit des Niederschlages leiden. Das Cuprodekapiertbad findet dann Anwendung, wenn ein aus zwei oder mehreren Metallen hergestelltes Werkstück entfettet werden soll, ferner bei gelöteten Gegenständen, um die Lotstellen gleichzeitig zu überkupfern, und schließlich noch bei der Entfettung von Weichmetallen, wie Zink, Zinn, Blei u. dgl. Die Arbeitsweise des Cuprodekapiertbades (3–5 A/dm² und 3–6 V) lehnt sich eng an diejenige der übrigen Entfettungsbäder an, nur ist neben der üblichen Ergänzung noch zeitweilig Kupfersalz zuzugeben. Das Bad wird ebenfalls mit vernickelten Stahlanoden ausgerüstet, da Kupferanoden bei Gegenwart der Carbonate und größerer Mengen von Hydroxyden der Alkalimetalle so gut wie unlöslich sind.

Als Beispiel eines Cuprodekapiertbades sei folgende Zusammensetzung angeführt:

Kaliumhydroxyd	. 55 g/l
Kaliumcarbonat	. . 20 g/l
Kupferkaliumcyanid	20 g/l
Kaliumcyanid	. . . 5 g/l

Falls aus den vorstehend genannten Gründen die Verwendung des Cuprodekapiertbades nicht anzuraten ist, kommen allgemein die gewöhnlichen Entfettungsbäder (siehe 2 und 3) in Frage. Sie werden den Cuprodekapiertbädern häufig vorgezogen, weil die Überwachung und Instandhaltung einfacher ist und eine versehentliche Überschreitung der Expositionszeit sich nicht so nachteilig auswirkt. Die Badspannung liegt zwischen 5 und 10 V bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 5 A/dm². Da die Entfettungsbäder innerhalb eines weiten Spannungsbereiches arbeiten, sind Badstromregulatoren nicht erforderlich, die Bäder werden im allgemeinen direkt an die Dynamomaschine angeschlossen.

Verschiedene Eisen- und Stahlsorten, vor allen Dingen gehärtetes Material, sowie Gußeisen, sind für die elektrolytische Entfettung wenig geeignet, die zusätzliche Beladung mit Wasserstoff schließt dann die an sich schon schwierigere Galvanisierung ganz aus.

Die folgenden Rezepte geben Beispiele für die Zusammensetzung einiger Entfettungsbäder:

Für Eisen, Stahl und Nickel:

Kaliumhydroxyd	. 60 g/l
Kaliumcarbonat	. . 30 g/l
Kaliumcyanid	. . . 10 g/l

Für Kupfer, Zink, Silber und deren Legierungen:

Kaliumsilicat	60 g/l
Kaliumhydroxyd . . .	30 g/l
Kaliumcyanid	10 g/l
Benetzungsmittel	0,01–0,2 g/l

Die elektrolytischen Entfettungsbäder für Aluminium und dessen Legierungen werden in vielen Fällen an Stelle der Aluminium-Entfettungslaugen benutzt, und zwar vor allen Dingen dann, wenn die Hochglanzpolitur des Aluminium-Gegenstandes möglichst unbeschädigt erhalten bleiben soll. In der Metallwaren-Industrie

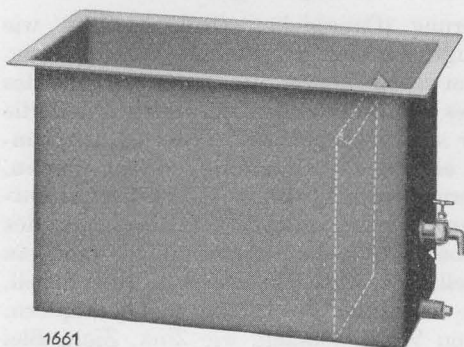


Abb. 344.

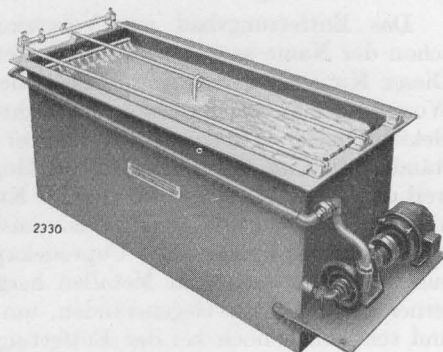


Abb. 345.

haben diese Bäder — bedingt durch den außerordentlichen Anstieg der Verarbeitung von Aluminium — in den letzten Jahren große Verbreitung gefunden. Die chemische Zusammensetzung lehnt sich an die Präparation der Entfettungsbäder für Kupfer, Messing usw. an. Allerdings sind stark alkalisch reagierende Lösungen nach Möglichkeit zu vermeiden, bevorzugt werden Silicate und ähnliche Verbindungen, welche weniger aggressiv wirken und gleichzeitig emulgierende Eigenschaften besitzen. Verschiedentlich werden auch Entfettungsbäder für Aluminium mit sauren Elektrolyten, unter Zugabe von Benetzungsmitteln, empfohlen, die wohl auch brauchbar sein mögen, sich jedoch bisher noch nicht allgemein eingeführt haben. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß die Reinigung bzw. Entfettung von Leichtmetall-Legierungen gewisse Erfahrungen erfordert, so daß es immer ratsam ist, Vorschläge von Fachfirmen einzuholen.

Beispiel eines Entfettungsbades für Aluminium und dessen Legierungen:

Kaliumsilicat	45 g/l
Kaliumcarbonat . . .	35 g/l
Kaliumhydroxyd . . .	15 g/l
Kaliumcyanid	5 g/l
Benetzungsmittel	0,01–0,2 g/l

Auf jedem Entfettungsbad bilden sich, bedingt durch den Entfettungsvorgang, im Laufe der Zeit Schmutzschichten, die aus den von der Ware abgelösten mehr oder weniger verseiften Fettpartikelchen bestehen. Dieser auf der Badoberfläche schwimmende zähe Schaum muß regelmäßig entfernt werden, andernfalls die Gegenstände beim Herausholen wieder verschmutzt würden. Um die Badoberfläche von diesen Rückständen befreit zu halten, wird in die Wanne der Entfettungsbäder eine Scheidewand (Abb. 344) eingebaut. Scheiden sich beim Arbeiten mit solchen Bädern Schmutz- und Fettreste auf der Oberfläche ab, so braucht man nur etwas Badflüssigkeit aus dem seitlichen Abteil, hinter dieser Scheidewand liegend,

aus dem Abfaßhahn zu entnehmen und auf die Badoberfläche zu gießen. Es läuft dann dieser Überschuß an Badflüssigkeit über die Kante der Zwischenwand ab und nimmt die an der Badoberfläche schwimmenden Fetteilchen mit, so daß die Oberfläche vollkommen sauber ist.

Die modernen Entfettungsbäder (Abb. 345) sind mit einer kontinuierlichen Oberflächenreinigung versehen. Aus dem Reinigungsabteil wird durch eine Pumpe unterhalb des Flüssigkeitsspiegels saubere Badflüssigkeit abgesaugt und durch eine Druckrohrleitung am entgegengesetzten Ende der Wanne auf den Badspiegel gedrückt, so daß durch Überlauf ein dauerndes Abschwemmen der Fettschicht in das Reinigungsabteil erfolgt. In dem schmalen Abteil wird der Schaum und Schmutz wieder auf der Oberfläche schwimmen, so daß die unterhalb des Flüssigkeitsspiegels abgesaugte Badflüssigkeit stets sauber ist. Aus dem Reinigungsabteil wird die Schmutzschicht zeitweilig durch Öffnen eines Abflußstutzens vollkommen entfernt. Größere Entfettungsbäder, die stark beansprucht und oftmals auch erwärmt werden, rüstet man mit einer Absauge-Vorrichtung aus, um die entstehenden Dämpfe (Knallgas mit hochgerissenen Teilen der Badflüssigkeit) zu entfernen und damit den hygienischen Vorschriften zu entsprechen.

Die in den elektrolytischen Entfettungsbädern gereinigten Gegenstände sind sofort in Wasser gründlich nachzuspülen und dann möglichst noch durch eine stark verdünnte Säure zur Neutralisation von Badrückständen zu ziehen. Auf jeden Fall müssen die entfetteten Metallteile von dem Wasser bzw. der verdünnten Säure vollständig benetzt sein, es dürfen sich keine Inseln bilden, die ein Zeichen für eine noch nicht genügende Entfettung sind. Ausführliche Angaben über das Spülen, Neutralisieren und Dekapieren nach der Entfettung folgen anschließend.

Eine sorgfältige und gute Entfettung ist die Grundbedingung für eine einwandfreie galvanische Metallveredlung.

6. Spülen, Neutralisieren, Dekapieren und Trocknen.

Da die Metallwaren bei der Galvanisierung nacheinander verschiedene Arbeitsgänge durchlaufen, ist sorgfältig darauf zu achten, daß Flüssigkeitsreste nicht von dem einen zum anderen Bade verschleppt werden, zumal die galvanischen Bäder gegen derartige Verunreinigungen besonders empfindlich sind. Das Haftvermögen der Niederschläge selbst würde hierdurch ebenfalls leiden, während spätere Ausblühungen und Fleckenbildungen die galvanisierten Waren verderben können.

1. Spülen.

Das Spülen in Wasser ist nach jedem Arbeitsgang erforderlich, um die erwähnten Fehlermöglichkeiten auszuschalten. Da das Spülwasser im Laufe der Zeit sich mit den abgespülten Flüssigkeitsresten anreichert, ist für eine häufige Erneuerung des Spülwassers zu sorgen. Bei größerem Produktionsanfall und ununterbrochenem Betrieb muß das Spülen in fließendem Wasser erfolgen, weshalb die Behälter für Kaltwasserspülung mit Zu- und Überlauf für das Wasser auszurüsten sind. Um die Spülung zu beschleunigen und bei Vorliegen von profilierten Gegenständen auch die Hohlräume, umgebördelten Ränder usw. zu erfassen, wird das Wasser durch Luft-einblasung bewegt, so daß alle Stellen der Ware gründlich umspült werden können. Das Einblasen geschieht am besten durch eine auf dem Boden der Wanne verlegte gelochte Bleischlange, die an die Druckluftleitung bzw. an einen Kompressor angeschlossen ist. Das Spülen kann auch durch Abspritzen erfolgen, wobei man Behälter benutzt, die im Innern zahlreiche Düsen besitzen, durch die das Spülwasser

allseitig unter hohem Druck eingespritzt wird. Das Öffnen und Schließen der Spritzventile geschieht dabei durch einen außerhalb des Behälters angebrachten Fußhebel. Durch diese Art der Spülung wird der Verbrauch an Spülwasser weitgehend herabgesetzt.

2. Neutralisieren.

Das Neutralisieren schließt sich im allgemeinen dem Spülen in Wasser an, um die in den Poren, Hohlräumen und Vertiefungen zurückgebliebenen sauren oder alkalischen Flüssigkeitsreste zu beseitigen. Saure Flüssigkeitsreste, welche z. B. von Nickelbädern, Entmessungsbädern, Zinn- und Zinkbädern, Beizen und Brennen u. dgl. herrühren, werden durch dünne (1–2 kg pro 100 Liter) alkalisch reagierende Lösungen aus Natriumhydroxyd, Natrium- und Kaliumcarbonat oder Aufschlämungen von Wiener Kalk in Wasser neutralisiert. Sollen dagegen alkalische bzw. cyanidische Rückstände aus Entfettungsbädern und Laugen sowie cyanidischen Messing-, Kupfer- und ähnlichen Bädern herrührend, beseitigt werden, so kommen schwachsaure Lösungen ($\frac{1}{2}$ –1 kg pro 100 Liter) von Schwefelsäure, Weinsäure, Weinstein (0,3 kg pro 100 Liter) in Frage. Die Eintauchzeit beträgt — sowohl bei den alkalischen als auch sauren Lösungen — nur wenige Sekunden. Anschließend ist dann erneut in fließendem Wasser zu spülen.

3. Dekapieren.

Durch das Dekapieren sollen die Gegenstände von Anlaufstellen (Oxyden, Sulfiden und ähnlichen Verbindungen) befreit werden, um für die weitere Galvanisierung eine absolut metallisch saubere Oberfläche zu erhalten. Kommen Metalle mit Feuchtigkeit bzw. feuchter Luft in Berührung, so bildet sich auf ihrer Oberfläche stets ein hauchdünner Belag nichtmetallischen Charakters, indem entweder der Luftsauerstoff oder andere in der Luft enthaltene Gase, wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure auf die metallische Fläche einwirken und das Metall in Oxyd bzw. Sulfid oder Carbonat überführen. Auf solchen nichtmetallischen Flächen sind festhaftende Metallniederschläge nicht zu erhalten, weshalb man vor der Galvanisierung diesen hauchdünnen Anflug zunächst entfernen muß. Dieses erreicht man durch Eintauchen der angelaufenen Gegenstände in solche Lösungsmittel, welche leicht lösliche Verbindungen mit diesen oxydischen oder sulfidischen Anflügen eingehen können. Nach Möglichkeit werden nur solche Lösungsmittel gewählt, die in geringen Mengen bei versehentlichem Hinübertragen in die Bäder keinen Schaden anrichten können. Außerdem sind die Dekapierlösungen nur schwach konzentriert, meistens genügen schon 2–3proz. Lösungen, worin die Gegenstände bei normaler Zimmertemperatur kurze Zeit eingetaucht werden. Allgemein sei noch darauf hingewiesen, daß entfettete und dekapierte Teile nicht mehr mit den Händen berührt werden dürfen, um eine sich anschließende Galvanisierung nicht zu gefährden.

Dekapieren von Eisen und Stahl. Wird Eisen oder Stahl nach der Schleifarbeit mit Fettlösungsmitteln, wie Benzin, Per- oder Trichloräthylen, entfettet, so ist die Gefahr des Anlaufens nicht so groß, als wenn die Entfettung unter Zuhilfenahme starker Laugen vorgenommen wurde. Es bildet sich dann häufig ein gelblicher Anflug, sobald die Gegenstände nur für kurze Zeit an der Luft liegen bleiben. Diesen Anflug entfernt man mit einer Lösung von 2–3proz. Schwefelsäure. Es genügt ein kurzes Eintauchen von 5–10 Sekunden, selbst wenn der Anflug sehr stark sein sollte.

Dekapieren von Kupfer und dessen Legierungen. Sollen Kupfer, Messing, Tombak oder ähnliche stark kupferhaltige Legierungen dekapiert werden, so

bedient man sich einer Weinsteinlösung (4 g/l), besonders dann, wenn anschließend vernickelt oder verstählt wird, also wenn saure Elektrolyte angewendet werden.

Falls dagegen Werkstücke in cyanidischen oder alkalischen Bädern galvanisiert werden sollen, wie z. B. bei der Versilberung, Vergoldung, teilweise auch bei der Verzinnung, so verwendet man eine 5–10proz. Natrium- bzw. Kaliumcyanidlösung.

Dekapieren von Zink oder Aluminium. Die beiden Metalle Aluminium und Zink bilden an der Luft sehr rasch weißes Zink- bzw. Aluminiumhydroxyd. Dieses ist innerhalb weniger Sekunden in 5–10proz. Salzsäure löslich. Bei Zink genügt auch meistens schon eine Dekapierlösung von 3–5proz. Schwefelsäure. Für diese Metalle läßt sich auch eine 10proz. kalte Natrium- bzw. Kaliumhydroxydlösung anwenden, weil auch diese Alkalien die Oxyde dieser Metalle leicht lösen. Sollten die dekapierten Aluminiumteile dunkel anlaufen, was bei den vielen im Handel befindlichen Aluminiumlegierungen (z. B. kupferhaltigen) immer vorkommen kann, so hilft sofort eine kurze Nachbehandlung (für 2–3 Sekunden) in konzentrierter Salpetersäure. Die Oberfläche erhält hierdurch wieder eine blanke und weiße Farbe. Siliciumreiche Legierungen werden dagegen häufig braun und sind deshalb in Flußsäure nachzubehandeln.

Dekapieren von Blei, Zinn und Britannia. Gegenstände, die aus diesen Metallen bestehen, dekapiert man am besten ebenfalls mit einer cyanidischen Dekapierlösung, wie sie bei den Kupferlegierungen besprochen worden sind. Läßt aber die Natur der Gegenstände ein Scheuermittel zu, so ist eine gleichzeitige Nachbehandlung mit Schlammkreide und Bürsten zu empfehlen. Die Cuprodekupierung leistet bei diesen Metallen sehr gute Dienste, da Blei, Zinn und Britannia vor der späteren Galvanisierung doch fast allgemein verkupfert werden, wenn nicht aus besonderen Gründen eine vorhergehende Vermessung verwendet werden soll. Es ist ratsam, die zu verkupfernden oder zu vermessenden Teile aus Blei oder Britannia für 1–2 Sekunden in 5–10proz. Salpetersäure zu dekapieren, wodurch die Haftfestigkeit des Niederschlages verbessert wird.

4. Trocknen.

Dem Trocknen, welches in den meisten Fällen im Anschluß an die Galvanisierung stattfindet, ist eine größere Bedeutung beizumessen, als im allgemeinen angenommen wird. Die heutzutage in der modernen Galvanotechnik benutzten Glanzbäder (z. B. für Vernicklung, Verzinkung, Verchromung) erfordern eine gründliche und absolut fleckenfreie Trocknung der Niederschläge, da diese meistens keiner Nachpolitur unterzogen werden. Das oft übliche Trocknen an der Luft nach vorherigem Tauchen in heißes Wasser würde in diesem Falle nicht ausreichen, weil schon geringfügige Wasserflecke das Aussehen der Glanzniederschläge nachteilig beeinflussen. Es kommt noch hinzu, daß bei der üblichen Heißwasserspülung vor dem Trocknen aus Ersparnisgründen das heiße Wasser weniger häufig erneuert wird als das Kaltspülwasser und daher oft Spuren des Elektrolyten enthält. Bei normalen galvanischen Niederschlägen, die nachträglich gekratzt, gebürstet oder poliert werden, genügt dagegen das einfache Trocknen, denn durch die mechanische Bearbeitung verschwinden die Rückstände vollständig. Kommen Gegenstände mit Hohlräumen, umgebördelten Rändern usw. zur Trocknung, so ist auch bei diesen Werkstücken die alleinige Behandlung in heißem Wasser nicht ausreichend, so daß eine andere, der Eigenart des betreffenden Gegenstandes besser angepaßte Trocknungsmethode verwendet werden muß.

Die in der Galvanotechnik bei Metallwaren übliche Trocknung läßt sich — von kleineren Abweichungen abgesehen — in fünf Hauptgruppen einteilen:

- a) Trocknen in Sägespänen,
- b) Trocknen in Schränken bzw. auf Heizplatten mit und ohne Transporteinrichtung,
- c) Trocknen in Sägespänetrommeln,
- d) Trocknen in Zentrifugen,
- e) Trocknen mit Druckluft.

a) Sägespäne. Die gebräuchlichste und älteste Methode ist die des Aufsaugens der Flüssigkeitsreste durch trockene, reine Sägespäne. Man verwendet Späne aus harz- und säurefreiem Ahorn- oder Pappelholz, während andere Holzarten, wie Eiche, Fichte, Tanne usw. ungeeignet sind und nur zu Verfärbungen der Metallflächen führen. Selbstverständlich müssen die zum Trommeln bestimmten Späne staubfrei und rein von anderen Verunreinigungen sein, damit beim Trocknen nicht ein Zerkratzen der Oberfläche eintreten kann.

Um die Späne stets trocken zu halten, empfiehlt sich die Benutzung entsprechend beheizter Trockeneinrichtungen, wie sie in Form der Sägespäne-Trockenkästen für Dampf-, Gas- oder elektrische Heizung von den Fachfirmen geliefert werden. Die angewärmten und trockenen Sägespäne saugen die Feuchtigkeit von der Ware sehr schnell auf, so daß durch leichtes Abreiben die letzten Spänereste entfernt werden können. Die Sägespänetrocknung kommt überall dort in Frage, wo es sich um normale Gegenstände handelt, die keine engen und schwer zugänglichen Räume, wie Umbördelungen, feine Bohrungen und Löcher besitzen, aus denen sich sonst die eingedrungenen Späne nur schwer entfernen lassen. Zur Vermeidung einer Fleckenbildung werden die in Glanzbädern galvanisierten Gegenstände häufig nur in kaltem Wasser gespült, durch denaturierten Spiritus gezogen und dann direkt in die warmen Sägespäne zur Trocknung eingebracht. Für vergoldete oder versilberte Teile ist diese Behandlung ebenfalls empfehlenswert.

b) Trockenschränke und Heizplatten. Die zum Trocknen der Metallwaren benutzten Schränke und Platten sind wohl in ihrer Konstruktion so bekannt, daß sie hier nicht näher beschrieben werden sollen. Das Innere der Schränke wird durch die Heizvorrichtung (Dampf-, Gas- oder elektrische Heizung) so warm gehalten, daß das anhaftende Wasser sofort verdampft. Vorteilhaft sind solche Schränke mit Umluftheizung, bei denen die feuchte Luft laufend entfernt wird. Um das Verdampfen des Wassers zu unterstützen, bringt man die im kalten Wasser gespülten Gegenstände noch für 10–20 Sekunden in heißes Wasser, wodurch der Gegenstand so viel Wärme aufnimmt, daß im Trockenschrank bzw. auf der Heizplatte die letzten Feuchtigkeitsreste sofort verschwinden.

Dieses schärfere Trocknen in den Trockenschränken hat den großen Vorteil, daß durch längere Einwirkung der Wärme die Feuchtigkeit auch aus Rissen und Poren, hauptsächlich bei Gußgegenständen, ausgetrieben wird und nicht nachträgliche Fleckenbildung stattfindet. Auch bei hohlen Gegenständen ist ein solches schärferes Trocknen aus dem Grunde von Wichtigkeit, weil das Spülwasser in den Hohlräumen zurückbleibt, auch wenn der Gegenstand an der Außenseite bereits trocken ist. Diese versteckte Feuchtigkeit läuft dann auf die trockenen Stellen und verursacht von solchen Hohlräumen ausgehende Streifen oder Flecken auf der fertigen Ware. — Erwähnt sei noch, daß der Trockenschrank auch sehr gut zum Trocknen lackierter oder mit Aussparlack gedeckter Gegenstände Verwendung finden kann, da ja in den Betrieben häufig galvanisierte Werkstücke nachträglich zaponiert werden.

Die Trockenschränke können auch mit einer Transportvorrichtung versehen werden, welche die Ware mittels endloser Bänder durch den entsprechend langen

Trockenschrank hindurchführt, so daß beim Verlassen des Trockenschrankes eine vollkommen trockene Ware geliefert wird. Derartige automatische Trockeneinrichtungen finden bei den meisten galvanischen Fließanlagen Anwendung. Es sei hierzu auf die Kapitel „Entfetten der Metallwaren“ und „Halb- und vollautomatische Anlagen“ hingewiesen.

c) Sägespäne-Trockentrommeln. Für die Trocknung von Massenartikeln ist die in Abb. 346 abgebildete Sägespäne-Trockentrommel gut geeignet, falls mit dem Trocknungsprozeß gleichzeitig eine gewisse Nachpolierung verbunden werden soll. Aus diesem Grunde wird in manchem Betriebe die Sägespäne-Trockentrommel der Trocken-zentrifuge vorgezogen.

Die Trommel besteht aus Holz mit Stahlblechbeslag. Im Innern der Trommel befindet sich ein durch Gas, Dampf oder elektrisch heizbarer eiserner Zylinder, durch den die Sägespäne getrocknet werden, so daß diese stets von neuem verwendungsbereit sind. Der beim Trockenprozeß auftretende Wasserdampf kann durch seitliche an den Stirnwänden der Trommel angebrachte und mit Drahtnetzen verdeckte Öffnungen entweichen. Die Trocknungsdauer richtet sich nach dem Feuchtigkeitsgrad und der Beschaffenheit der Massenartikel, normalerweise beträgt sie 20 bis 60 Minuten.

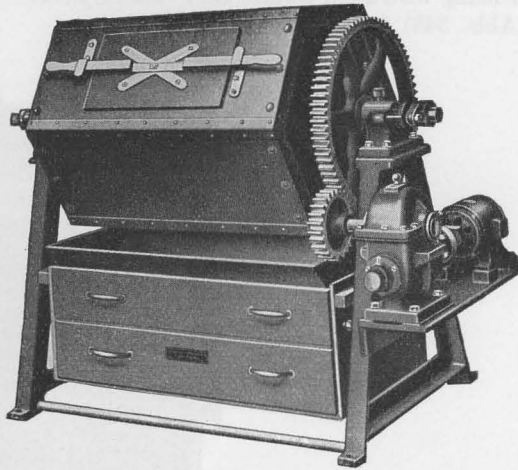


Abb. 346.

d) Trocken-Zentrifugen. Überall dort, wo große Mengen von Massenartikeln zur Trocknung anfallen, haben sich die Trocken-Zentrifugen als ein sehr brauchbares Hilfsmittel bewährt. Neben den üblichen Massenartikeln, wie sie bereits im Kapitel „Das Scheuern und Polieren in Trommeln und Glocken“ erwähnt wurden, ist die Trocknung in Zentrifugen auch für solche Artikel zu empfehlen, die bei der Sägespänetrocknung durch ihre Form bzw. Profilierung eine Nachreinigung und Befreiung von den Sägespänen erfordern würden. Selbst dünnwandige Teile lassen sich ohne Verbeulen oder Verbiegen trocknen, ebenso wie auch die Politur nicht leidet. Bei sperrigen Teilen wird die Zentrifugentrommel mit geeigneten Fächern versehen.

Durch die schnelle und restlose Entfernung anhaftender Flüssigkeit infolge der Schleuderwirkung und gleichzeitigen Zuführung von Heißluft wird das Anlaufen und die Fleckenbildung auf der Ware vermieden. Jedem Galvanotechniker, der sich mit der Galvanisierung kleiner Massenartikel befaßt, ist es bekannt, daß z. B. die glanzvernickelten Massenartikel durch einen nicht schnell und richtig geleiteten Trocknungsprozeß sehr an Aussehen verlieren. Die Gegenstände erscheinen nach dem Trocknen wesentlich dunkler, ja sogar gelblich, während der Niederschlag beim Verlassen der Bäder tadellos war. Alle diese Erscheinungen haben ihren Grund in der Empfindlichkeit derartig frischer und reiner Metallflächen, weshalb hier eine gründliche und schnelle Trocknung durch Zentrifugen allen anderen Trocknungsverfahren vorzuziehen ist.

Die Trocken-Zentrifugen¹⁾ (Abb. 347 und 348) werden in verschiedenen Größen hergestellt, für galvanische Betriebe kommen hauptsächlich die nachstehenden in Frage:

¹⁾ Hersteller: Gebr. Heine, Viersen.

	Größe 0	Größe I	Größe II	Größe III
Lauftrommel-Durchmesser in mm . .	300	400	500	600
Tiefe in mm	130	250	300	300
Nutzhalt ca. Liter	7	20	40	60
Zulässige Belastung in kg	15	25	50	60

Die modernen Zentrifugen besitzen direkten motorischen Antrieb (Abb. 347). Der Motor ist im Sockel eingebaut, während die elektrische Beheizung, zur Erzeugung der Heißluft, sich im Deckel befindet. An Stelle der elektrischen Beheizung wird auch Dampf oder Gas verwendet, ebenso läßt sich Transmissionsantrieb (Abb. 348) für die Zentrifuge vorsehen.

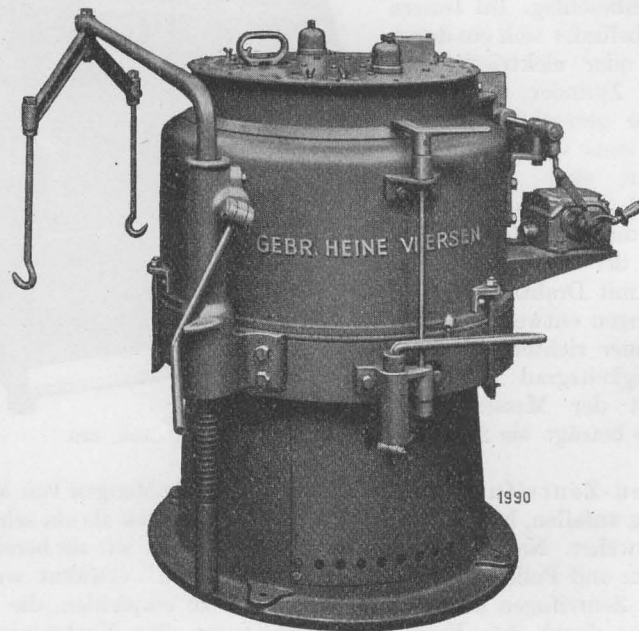


Abb. 347.

Zur Trocknung wird die Ware in die mit einem perforierten Mantel versehene Einsatztrommel eingefüllt, der Deckel geschlossen, die Heizung angestellt und die Trommel in Bewegung gesetzt. Das noch anhaftende Spülwasser wird durch die perforierte Wand hindurch abgeschleudert, so daß die Gegenstände unter der gleichzeitigen Einwirkung der Heißluft nach 10–20 Minuten Laufzeit trocken sind.

e) Lufttrocknungs-Halbautomaten. Bei manchen Massengegenständen, besonders bei zylindrischen, einseitig geschlossenen Hohlkörpern von größeren Abmessungen, ist die Anwendung von Sägespänen zur Erzielung einer fleckenlos getrockneten Oberfläche nicht zweckmäßig, da sie, besonders bei größerer Länge der Körper, sehr zeitraubend ist und die Entfernung der Späne aus Vertiefungen, wie Gewindegängen u. dgl., Schwierigkeiten bereitet. Auch die Trockenzentrifuge kommt für derartige Massengegenstände infolge ihrer Abmessungen und ihres Gewichtes nicht in Frage. Um auch für derartige Hohlkörper wirtschaftliche und fleckenlose Trocknung erzielen zu können, werden Heißlufttrockner¹⁾ auf den Markt

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

gebracht. Diese halbautomatischen Heißlufttrockner sind besonders für zylindrische einseitig geschlossene Hohlkörper geeignet und werden für derartige Werkstücke bis zu 1100 mm Länge und bis zu etwa 200 mm größtem Außen-Durchmesser hergestellt.

Der Aufbau des halbautomatischen Heißlufttrockners geht aus der Abb. 349 hervor, auf der ein Trockner für kleinere Hohlkörper von etwa 30 mm Durchmesser und 150 mm Länge, das ist die Type HT 2, dargestellt ist.

Für Hohlkörper von größeren Abmessungen, bis zu den oben genannten Maßen, ist die Trocknertype HT 3,7/15 bestimmt, die im wesentlichen den gleichen Aufbau, wie auf der obigen Abbildung angegeben, zeigt.

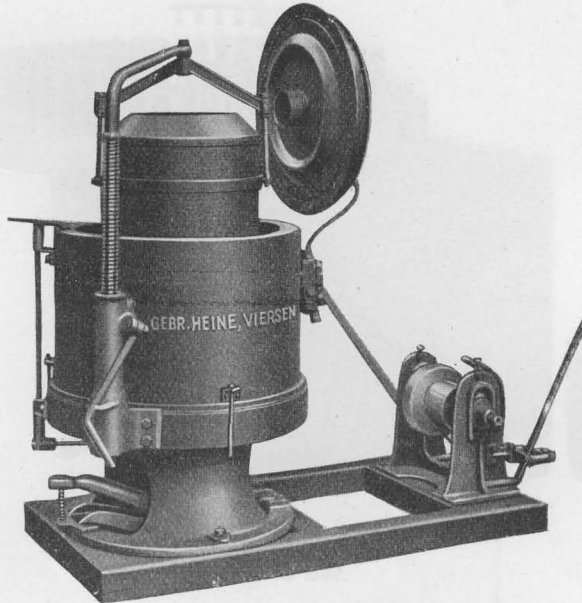


Abb. 348.

Der Trockenvorgang wird bei den Trocknern Type HT durch Umspülen der zu trocknenden Flächen zunächst mit kalter und dann mit erwärmter Luft durchgeführt. Zu diesem Zweck ist ein drehbarer Trocknertisch mit einer Anzahl von Luftdüsen vorgesehen, auf die auswechselbare Aufsätze, je nach Größe und Form der zu trocknenden Gegenstände gesteckt werden. Da die Trockendauer je nach der Oberflächengröße der zu trocknenden Gegenstände verschieden ist, wird der Antrieb des drehbaren Trocknertisches mit einer Reguliervorrichtung versehen, welche eine Vorstellung der Drehzahl innerhalb weiter Grenzen ermöglicht, und zwar kann die Trockendauer in 10 Stufen von 3–30 Minuten einreguliert werden. Die zu trocknenden Werkstücke werden von Hand in die Aufsätze des drehbaren Trocknertisches eingeführt und daraus nach einem Tischumlauf getrocknet wieder entnommen.

Um die Bildung von Flecken durch nicht verdampfte Rückstände des Spülwassers zu vermeiden, müssen größere Spülwasserrückstände nach Möglichkeit vor dem Trocknen entfernt werden. Zu diesem Zweck werden die zu trocknenden

Hohlkörper zunächst mit Preßluft abgeblasen, so daß Wassertropfen aus Vertiefungen, wie Gewindegängen u. dgl., entfernt werden. Bei der Behandlung auf dem Trocknertisch werden die Tischedüsen in der ersten Hälfte des Umlaufs mit kalter Luft beschickt. Durch diese Kaltluft wird der an der Oberfläche der Gegenstände vorhandene Wasserfilm zum größten Teil abgeblasen. Die noch übrig bleibende Feuchtigkeitsschicht wird während der zweiten Hälfte des Tischemlaufs durch aus den Tischedüsen ausströmende erwärmte Luft zum Verdampfen gebracht. Die einseitig geschlossenen Hohlkörper werden in die Tischaufsätze mit dem Boden nach oben eingesteckt, so daß die Luft zunächst an der inneren Oberfläche der Hohlkörper entlang geführt wird und darauf an der äußeren Mantelfläche entlang streicht.

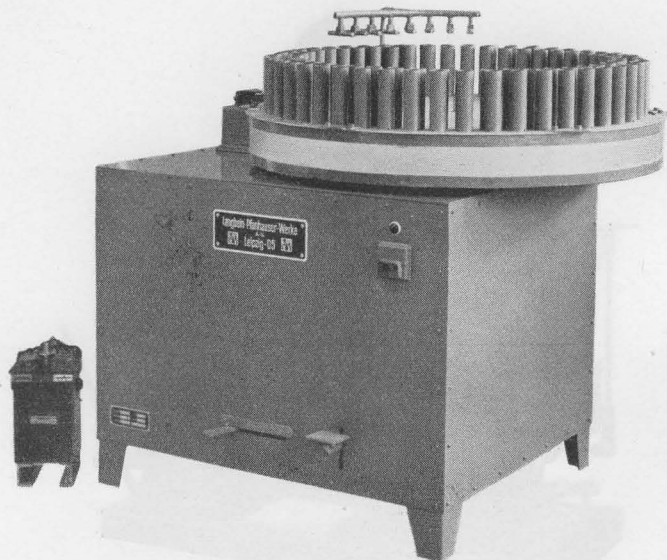


Abb. 349.

Zur Erzeugung der Luft für das Trocknen ist im Gehäuse unterhalb des drehbaren Trocknertisches ein Gebläse mit einer zweiteiligen Luftkammer untergebracht, von denen eine Kammer vorzugsweise mit elektrischer Heizvorrichtung ausgerüstet ist, die jedoch auch durch ein Dampf-Heizregister ersetzt werden kann. Die auswechselbaren Tischaufsätze zur Aufnahme der Hohlkörper werden bei größeren Längen derselben kippbar ausgeführt, so daß eine bequeme Bedienung des Trockners ermöglicht wird.

Die oben erläuterte Ausbildung der halbautomatischen Heißlufttrockner ermöglicht es, sofern dies erforderlich ist, die zu trocknenden Werkstücke gleichzeitig mit einem Fettfilm zu versehen. Zu diesem Zwecke werden die Gegenstände vor dem Aufsetzen auf den Trocknertisch in ein Bad von wasserlöslichem Fett (Emulsion) eingetaucht. Aus der auf der Oberfläche zurückbleibenden Schicht wird beim Trocknen das Wasser restlos verdunsten, so daß ein dünner gleichmäßiger Fettfilm übrig bleibt.

Die zuverlässige Vermeidung von Fleckenbildung beim Trocknen hat zur weitestgehenden Anwendung der oben erläuterten halbautomatischen Heißlufttrockner geführt.

7. Kratzen der Gegenstände.

Das Abbürsten der Metalle mit Metalldrahtbürsten wird als „Kratzen“ bezeichnet und stellt in der Galvanotechnik ein wichtiges Hilfsmittel zur mechanischen Bearbeitung dar. Das Kratzen verfolgt einen doppelten Zweck, und zwar soll es einmal zur Reinigung der Metalloberfläche, das andere Mal dagegen zum Blankkratzen galvanischer Niederschläge dienen. Weiterhin wird es häufig als Kontrolle für die mehr oder weniger gute Haftfähigkeit eines galvanischen Überzuges benutzt, da jeder galvanische Niederschlag bei richtig geleiteter Entfettung und einem einwandfreien Elektrolyten das Überkratzen aushalten muß. So ist es z. B. bei der Schwerversilberung üblich, nach Beginn der Galvanisierung innerhalb der ersten 20–30 Minuten den Silberniederschlag durchzukratzen, um schadhafte Stellen schon im ersten Stadium der Versilberung zu erkennen. Man erspart sich hierdurch die immerhin kostspielige Weiterversilberung und Polierung beschädigter und somit unbrauchbarer Ware.

Die beim Kratzen verwendeten Metalldrahtbürsten (Kratzbürsten) werden in mannigfaltiger Form und Beschaffenheit hergestellt, denn die zur Bearbeitung kommenden Metalle und galvanischen Niederschläge erfordern — bedingt durch die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit, Materialhärte, Form und Profilierung der Ware usw. — eine Anpassung des Bürstenmaterials an den betreffenden Werkstoff bzw. galvanischen Überzug. Das Kratzen wird naß ausgeführt, es muß also sowohl die Kratzbürste als auch der zu kratzende Gegenstand stets genügend angefeuchtet sein. Handelt es sich um die Reinigung von nichtgalvanisierten Metallwarenoberflächen, so benutzt man neben Wasser auch noch schwache Lösungen von Weinstein (4–6 g/l) sowie Poliersalz (5 g/l), während für galvanisierte Gegenstände Seifenwurzelswasser zu empfehlen ist. Die Seifenwurzelslösung wird durch Abkochen von Seifenwurzels in Wasser hergestellt und erzeugt beim Kratzen eine gleitende Wirkung, so daß sie einen allzu scharfen Angriff der Drahtspitzen abschwächt.

Die Bearbeitung der Metalle sowie der elektrolytischen Niederschläge erfolgt entweder mit Handkratzbürsten oder aber durch rotierende Drahtbürsten (Zirkularbürsten), die auf der Welle eines Motors angebracht sind.

Reinigen und Kratzen mit Handkratzbürsten. Die Handkratzbürsten (Abb. 350 und 351) werden aus Fiber, Borsten oder Stahl-, Messing bzw. Neusilberdraht hergestellt, wobei Drahtstärken von 0,05 bis 0,4 mm Verwendung finden. Zur Hauptsache kommen die Handkratzbürsten für die Bearbeitung nichtgalvanisierter Gegenstände in Frage, wenn es sich um Nachhilfe beim Entfetten, Dekapieren oder Beizen handelt, wobei also besonders eine mechanische Reinigung gewünscht wird. Dieses ist — um nur ein Beispiel herauszugreifen — nach dem Beizen von Eisen- und Stahlteilen der Fall, wo mit Hilfe der Bürsten die letzten Zunder- und Oxydreste beseitigt werden. Durch Zuhilfenahme von Scheuermitteln, wie z. B. Bimsmehl oder Schmirgel (000 bis 00000) in Form eines Breies, verbessert sich die mechanische Wirkung weiter. Bei Kupfer- und Messingteilen wird meistens ohne Scheuermittel überbürstet, um die Oberfläche nicht unnötig matt zu machen, während sich andererseits verdünnte Lösungen von Weinstein oder Cyannatrium (3–5 g/l) zur gleichzeitigen Dekapierung gut bewähren. Für die Bearbeitung von Eisen- und Stahlteilen werden Handkratzbürsten aus Stahldraht in der Stärke von 0,15–0,4 mm verwendet, während für Kupfer und Messing Stärken von 0,1–0,15 mm in Frage kommen; für weiche Metalle, wie Zink, Zinn, Britannia, Blei und ähnliche sind Bürsten aus feineren und weichen Drähten eines Durchmessers von 0,05–0,1 mm zu wählen.

Für kleine Gegenstände und enge Hohlräume, Rillen usw., die mit den gewöhnlichen Handkratzbürsten schwer zu bearbeiten sind, bedient man sich einer Pinselkratzbürste (Abb. 352 und 353), die entweder aus feinem Messingdraht oder gespannenen Glasfäden besteht. Die Bürste wird beim Kratzen in senkrechter Stellung mit den Drahtspitzen auf der zu kratzenden Metallfläche rasch hin- und herbewegt. Die Pinselkratzbürsten aus Glas sind besonders zum Kratzen von profilierten versilberten Teilen sowie zur Abtönung von gefärbten Metallgegenständen geeignet.

Um einen elektrolytischen Niederschlag zu kratzen, verwendet man Kratzbürsten aus feineren und schwächeren Drähten, die das Glänzen vollziehen, ohne



Abb. 350.



Abb. 351.



Abb. 352.



Abb. 353.

den Überzug allzu sehr zu schwächen. Hierbei werden nur die mikroskopischen Kristallspitzen, die auf der Oberfläche des Niederschlages liegen, abgekantet, und dadurch erscheint nach dieser Behandlung der anfängliche matte Metallniederschlag metallisch glänzend. Für vermessingte und verkupferte Gegenstände benutzt man Messing- oder Eisendrahtbürsten (Drahtstärke 0,1–0,2 mm), für verzinnnte, vercadmete, verzinkte und versilberte Teile dagegen Bürsten der Drahtstärke von 0,05

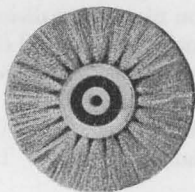


Abb. 354.

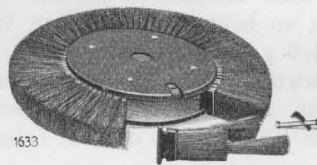


Abb. 355.

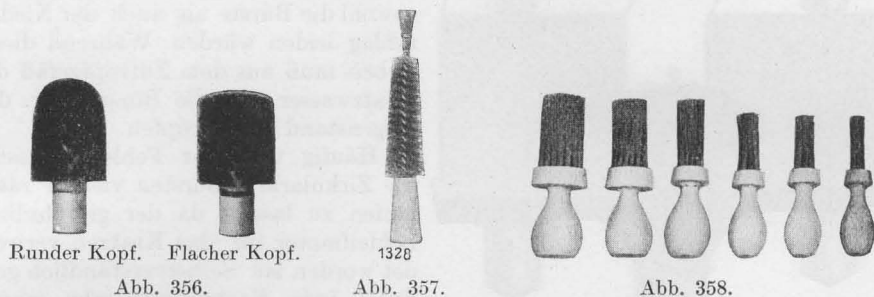
bis 0,10 mm aus Neusilber. Bürsten aus Messingdraht sind in diesem Falle nicht zu empfehlen, da durch das Kratzen häufig ein gelber Schein auf diesen Metallen zurückbleibt.

Da sich die Drahtspitzen der Kratzbürste durch das Aufdrücken beim Kratzen sehr bald umbiegen, verwickeln oder zusammenballen, müssen sie ab und zu wieder gestreckt werden. Man erreicht dies mittels eines gewöhnlichen scharfen Reibeisens, indem man das verwickelte und zusammengeballte Ende der Kratzbürste über dasselbe in liegender Haltung so lange nach ein und derselben Richtung zieht, bis die Drahtspitzen wieder gestreckt sind.

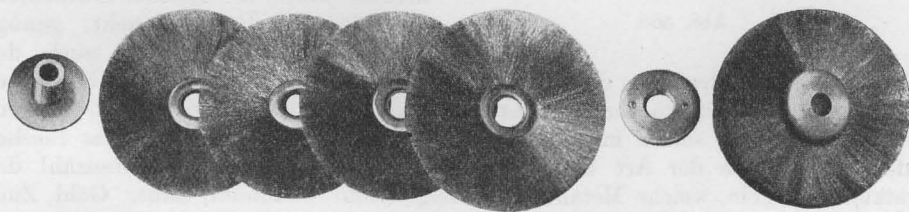
Reinigen und Kratzen mit Zirkularkratzbürsten. Die Bearbeitung von Metallteilen an Zirkularkratzbürsten wird dem Kratzen mit Handbürsten — sofern es der Artikel nur irgendwie erlaubt — vorgezogen, da das Kratzen von Hand verhältnismäßig langsam geht und besonders bei galvanischen Überzügen eine gewisse Gleichmäßigkeit der gekratzten Fläche vermissen läßt.

Die Zirkularkratzbürsten werden ebenfalls aus Borsten oder Fiber, sowie aus Eisen-, Messing- oder Neusilberdraht angefertigt (Abb. 354, 355 und 359). Auch bei diesen Bürsten finden Drahtstärken von 0,05–0,4 mm Verwendung, je nachdem ob härtere oder weichere Metalle vorliegen. Für Eisen- und Stahlteile sind es Zirkularkratzbürsten aus Stahldraht mit Drahtstärken von 0,1–0,4 mm, für Messing, Kupfer und Neusilber Bürsten aus Messingdraht von 0,1–0,15 mm, dagegen bei weicheren

Metallen, wie Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Silber und Gold Bürsten aus Neusilberdraht von 0,05–0,08 mm Drahtstärke. Die gleichen Drahtstärken gelten auch für elektrolytische Niederschläge aus diesen Metallen. Zur Herstellung der Bürsten wird neben getrecktem auch gewellter Draht benutzt, so daß durch die federnde Wirkung der gewellten Drähte selbst empfindlichere Oberflächen nicht beschädigt werden können. Zum Kratzen von Innenflächen bei Kannen, Bechern, Tassen, Hülsen u. ä., in die man mit den gewöhnlichen Zirkularkratzbürsten nicht hineinkommen kann, verwendet man besonders ausgebildete Bürsten, welcher unter der Bezeichnung Pokalköpfe (rund und flach), Fingerringbürsten, Borstenkegel u. dgl. jedem Galvaniseur bekannt sein dürften (Abb. 356, 357 und 358).



Um nach Abnutzung der Drähte den vollständigen Verlust derartiger Bürsten zu vermeiden, werden mit Vorliebe die in Abb. 355 abgebildeten auswechselbaren Bürsten mit Patentmetallbürstenkörpern verwendet. Je nach dem Durchmesser des Bürstenkörpers, der aus Rotguß besteht, werden 50–100 der Einsatzbüschel eingesetzt. Diese Bürsten werden in den verschiedensten Durchmesser hergestellt und mit Büscheln von gestrecktem oder gewelltem Draht versehen. Außerdem sind



die Büschel noch in den verschiedensten Breiten zu liefern, und zwar von 5 bis 50 mm. Sehr praktisch sind z. B. auch die aus einzelnen Ringen zusammengesetzten Bürsten (Abb. 359).

Die Zirkularkratzbürsten finden in Verbindung mit Kratzmaschinen oder Kratzmotoren Verwendung und werden auf die Welle aufgef lanscht oder aufgedreht. An Stelle der durch Transmission angetriebenen Kratzmaschinen sind heutzutage in allen modernen Betrieben Kratzmotoren üblich (Abb. 360)¹⁾. Der mit einer verlängerten Welle versehene und vollkommen dicht gekapselte Motor sitzt auf einer Säule, an welcher auch der zweiteilige Krattztisch mit der Schutzwand und je zwei Zutropf- und Ablaufgefäßen angeschraubt ist. Das Kratzwasser (Seifenwurzels-, Weinstein- oder Poliersalzlösung) befindet sich in dem über der Kratzbürste angebrachten Zutropfgefäß, aus dem es durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfannhauser Werke A.-G., Leipzig.

auf die Bürste bzw. den zu kratzenden Gegenstand herabträufelt. Das gebrauchte Kratzwasser wird in den unter dem Tisch hängenden Ablaufgefäßen zu neuer Verwendung gesammelt. Die gebräuchlichste Drehzahl der Kratzmotoren beträgt 500–1000 U/min, während die Leistung des Motors — je nach Beanspruchung — zwischen 0,25 und 1 PS gewählt wird.

Die zu kratzende Metallfläche wird unter die rotierende Kratzbürste gehalten, so daß die Drahtspitzen derselben darauf schleifen. Man darf den Gegenstand jedoch

nicht allzu stark andrücken, weil sonst Risse auf der gekratzten Fläche auftreten, ganz abgesehen davon, daß sowohl die Bürste als auch der Niederschlag leiden würden. Während dieser Arbeit muß aus dem Zutropfgefäß das Kratzwasser auf die Bürste bzw. den Gegenstand herabtropfen.

Häufig wird der Fehler gemacht, die Zirkularkratzbürsten viel zu rasch laufen zu lassen, da der gewöhnliche Schleifmotor für das Kratzen verwendet worden ist. Selbstverständlich geht dabei jede Kratzbürste sehr schnell zugrunde, die Drahtbürsten brechen an der Wurzel ab, außerdem scheuert sich der Bindedraht, womit die Drahtbüschel eingezogen sind, infolge der allzu starken Beanspruchung durch und es fliegen dann ganze Drahtbündel heraus. Wenn die Zirkularkratzbürste 500 bis 1000 U/min macht, genügt dieses vollkommen, denn auch der

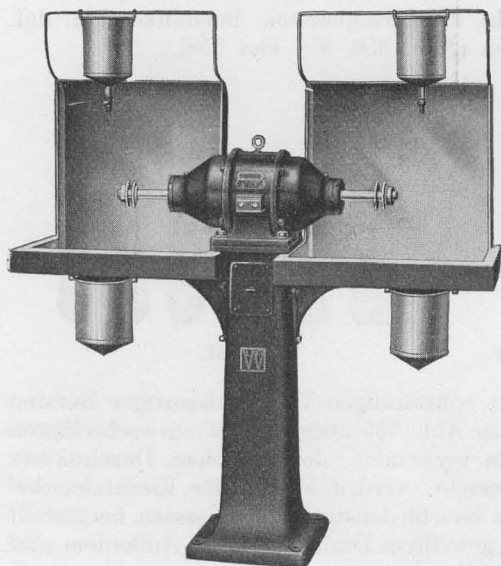


Abb. 360.

elektrolytische Niederschlag darf nicht mit allzu rasch laufender Bürste bearbeitet werden. Bürsten mit stärkeren Drähten wird man mit einer geringeren Tourenzahl laufen lassen, solche mit dünneren Drähten dagegen können etwas rascher laufen. Auch nach der Art des Niederschlages wird man die Tourenzahl der Kratzbürste regeln, weiche Metallniederschläge (Zinn, Cadmium, Silber, Gold, Zink usw.) erfordern eine weichere Behandlung mit einer geringeren Umdrehungsgeschwindigkeit der Bürste als härtere Überzüge, wie Messing oder Kupfer.

8. Verwendung der Aussparlacke.

Wenn eine Metallfläche stellenweise galvanisiert, also z. B. vergoldet und versilbert werden soll, so verfährt man auf folgende Weise:

Erst wird die ganze Metallfläche versilbert, nachher getrocknet. Diejenigen Stellen, welche versilbert bleiben sollen, streicht man mit Decklack (Aussparlack) an, d. h. man deckt diese Stellen und läßt den Lack in erwärmter Luft vollständig trocknen, bis er den Eindruck des aufgedrückten Fingers nicht mehr annimmt. Die übrigen ungedeckten Stellen werden nun vergoldet und schließlich der Decklack mit Terpentin und nachträglich mit Spiritus oder noch besser mit Benzin wieder abgewaschen. Man kann auch den Decklack durch Eintauchen in konzentrierte Schwefelsäure leicht abnehmen. Auch durch Behandlung mit kochender Ätznatronlauge unter Nachhilfe einer Bürste läßt sich der Lack wieder entfernen.

Es leuchtet ein, daß man auf diese Weise durch Decken mit dem Aussparlack beliebig viele und verschiedene Metallniederschläge auf ein und dasselbe Objekt auftragen und somit sehr schöne Effekte erzielen kann.

Alle Lacke werden von alkalischen Lösungen angegriffen und aufgelöst, und zwar um so rascher, je heißer die Lösung ist. Es ist dies beim Aussparen ein um so empfindlicherer Übelstand, weil das Decken mit Lack meist eine sehr mühevollen und kostspielige Arbeit ist, wenn es sich z. B. um die Herstellung von Arabesken oder sonstigen feinen Zeichnungen in verschiedenen Farben oder Metallniederschlägen handelt. Die Vergoldungsbäder sind aber infolge des Cyankaliumgehaltes stets alkalisch; bringt man nun solche lackgedeckte Objekte zur Vergoldung in das Bad, so wird nach kurzer Zeit der Lack gehoben und der beabsichtigte Effekt vereitelt. Will man also auch auf solchen mit Lack gedeckten Objekten eine solide Vergoldung erzielen, so benütze man dazu eine Warmvergoldungslösung ohne Cyankalium oder noch besser ein kaltes Vergoldungsbad ohne Cyankalium (Blutlaugensalzgoldsbad). Allerdings sind auch diese beiden Lösungen infolge Zusatz von kohlensaurem Natron alkalisch, aber dieses Produkt wirkt doch nicht so ätzend und zerstörend auf den Lack wie das Cyankalium.

In neuerer Zeit sind in der Beständigkeit der Lacke gegenüber stark sauren und alkalischen bzw. cyanidischen Bädern (kalt und heiß) gute Fortschritte erzielt worden, so daß sie dem Angriff durch Säuren und Alkalien bzw. Cyanverbindungen eine gewisse Zeit erfolgreich widerstehen. Wenn deshalb bei einer Galvanisierung Aussparlack aus obengenannten Gründen benutzt werden muß, wende man sich stets an die Lieferfirma des galvanischen Bades, da derselben die für den betreffenden Elektrolyten am besten geeigneten Aussparlacke bekannt sein dürften.

In den letzten Jahren haben sich die Chlorkautschuklacke als gutes Abdeckmittel eingeführt, da sie durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren und Laugen ausgezeichnet sind.

Handelt es sich um das Decken großer Flächen, so erreicht man dies sehr praktisch durch Eintauchen des vorher etwas erwärmten Gegenstandes in geschmolzenes Paraffin. Das hat den Vorteil, daß man den Paraffindeckgrund leicht wieder entfernen kann, wenn man den gedeckten Gegenstand in heißes Wasser von 40–50° taucht. Das Paraffin hebt sich bei dieser Temperatur gleichmäßig in seiner ganzen Fläche von dem Metallgrund ab, ohne zu schmelzen.

Eine dritte, sehr rationelle Art des Deckens, für flache Gegenstände anwendbar, welche in Massen in verschiedenen Farben elektroplattiert oder oxydiert werden sollen, ist folgende: Man druckt das zu deckende Muster auf irgendeine Art mit Buchdruckfarbe auf; bei großen Flächen, z. B. auf Blech, geschieht dies auf lithographischem Wege, bei kleineren Gegenständen mit Kautschukformen oder auch mittels Schablonen durch Überwalzen mit einer elastischen, mit der Buchdruckfarbe imprägnierten Walze. Solange die Farbe noch naß ist, streut man fein pulverisierten Asphalt oder auch Kolophonium darauf, welche auf der feuchten Farbe haften, während sie sich von den nichtbedruckten Stellen wegblasen oder abschütteln lassen.

Erwärmt man diese Gegenstände recht vorsichtig und sanft, so schmilzt der Asphalt oder das Kolophonium und bildet so eine festhaftende und gut deckende Schicht der bedruckten Fläche, während die unbedruckte blank bleibt, die man dann vorsichtig durch sanftes Abbürsten mit Weinsteinwasser reinigt und mit dem gewünschten Niederschlag versieht. Der Deckgrund ist durch Einlegen in Spiritus, Benzin, Terpentin oder in kochende Ätznatronlauge leicht wieder abzunehmen.

Das Abdecken wird meist durch eine geeignete Lackierung oder wie oben beschrieben ausgeführt, um nur eine partienweise Elektroplattierung herbeizuführen.

Durch Auflegen gut abschließender Gummischablonen kann man aber für gewisse Zwecke dasselbe erreichen und erspart sich auf diese Weise das immerhin zeitraubende und lästige Ablösen der Lack-Deckschicht, wobei leider immer auch der erzeugte Niederschlag verschmutzt wird; seine nachträgliche Reinigung sowie die Reinigung der gedeckten Oberfläche erfordern eine umständliche und gewissenhafte Nachbearbeitung, bis schließlich alle Spuren des Decklackes entfernt sind. Daher benutzt man auch, insbesondere für flache Gegenstände, Überzugsschablonen aus Weichgummi oder entsprechend ausgeschnittene paraffinierte Papierstreifen, mit Gummi oder auf andere Weise aufgeklebte Abdeckmittel aller Art. Ganz wirksam sind auch dünne Metallfolien aus Zinn oder Blei, die sich auch auf profilierten Oberflächen leicht aufkleben oder andrücken lassen. Solche metallische Deckschichten werden zwar auf ihren, den Anoden zugekehrten Seiten ebenfalls mit Metall überzogen, unter diesen Folien aber bleibt der Niederschlag aus. Daß man solche Deckschichten auch mittels Schablonen auftragen kann, wenn man z. B. mit Lack spritzt, um auf gleichartigen Gegenständen immer wieder die gleiche Partie vor einem Niederschlag zu schützen, ist für solche Betriebe naheliegend, welche dauernd die gleichen Gegenstände in gleichartiger Weise dekorieren wollen und zwei oder mehrere Metallüberzüge nebeneinander auf denselben Objekten herstellen müssen.

Praktisch finden diese Abdeckmethoden ausgedehnte Anwendung bei der Herstellung dessinierter Bleche, die durch das Umdruckverfahren mit bestimmten, oft feinen Dekors versehen werden, ferner bei fertigen Gegenständen, welche teilweise angeätzt werden, wie bei der Tulaimitation und ähnlichen Verfahren.

Ein bedeutendes Anwendungsgebiet für Abdecklacke bildet die Hartverchromung. Einzelheiten hierüber sind bei Besprechung dieses Kapitels angegeben.

C. Metallische Schichten.

1. Nickel.

I. Geschichtliches.

Während man sich schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts mit der elektrochemischen Abscheidung des Kupfers, Silbers und anderer Metalle befaßte, ist die elektrolytische Nickelabscheidung erst verhältnismäßig spät in den Dienst der Veredlung metallischer Oberflächen gestellt worden. Wohl kann man Nickel schon aus seinen einfachen Salzen (z. B. Nickelchlorid oder Nickelsulfat) in dichter, zusammenhängender Form elektrolytisch abscheiden, doch waren reine Salze des Nickels erst gegen Ende des vorigen Jahrhunderts im Handel zu haben, da Nickelsalze für andere Zwecke nicht verwendet wurden.

Als die Ersten versuchten C. DE RUOLZ im Jahre 1841 und A. SMEE¹⁾ im Jahre 1843, Nickel aus den Lösungen seiner Salze abzuscheiden. RUOLZ' Versuche, Metall mit Nickel elektrolytisch zu überziehen, scheiterten an der Unreinheit der verwendeten Salze; die Salze waren mit Eisen verunreinigt, und die erzeugten Niederschläge rollten vom Grundmetall ab.

R. BÖTTGER verwendete für Zwecke der Vernicklung zum erstenmal das heute noch allgemein angewendete Nickelammonsulfat, ein Doppelsalz von Nickelsulfat und Ammonsulfat; im Jahre 1849 konnte ROSELEUR mit diesem Bad bereits Tafelgeräte praktisch vernickeln. Es folgten nun rasch aufeinander Patente, die die Verwendung geeigneter Badzusammensetzungen für die Zwecke der galvanischen Vernicklung zu schützen versuchten; so wurde z. B. im Jahre 1869 I. ADAMS²⁾ ein amerikanisches Patent auf die Benutzung eines Elektrolyten erteilt, welcher Nickelammonsulfat oder Nickelammonchlorid enthielt. Wie WATTS³⁾ berichtet, war die Lösung laut Patentschrift „frei von Pottasche, Soda, Tonerde und Kalk, sowie frei von jeder sauren oder alkalischen Reaktion“. Eine der wichtigsten Errungenschaften auf dem Gebiete der Vernicklung war die Entdeckung E. WESTONS³⁾, welcher feststellte, daß ein Zusatz von Borsäure zu Nickelbädern dem erzeugten Niederschlag eine besonders weiße Farbe verleiht und gleichzeitig den für das Verfahren günstigsten Säuregrad auf längere Zeit hinaus konstant hält.

1880 erhielt POWELL ein amerikanisches Patent⁴⁾ auf die Verwendung von Benzoesäure.

Die Entdeckung der besonderen Wirkung der Citronensäure und ihrer Salze in Nickelbädern verdanken wir PFANHAUSER sen. Mit Hilfe dieser organischen Säure gelang es, dichte, feinkörnige Niederschläge von bemerkenswerter Stärke

¹⁾ Electrometallurgy (SV.) S. 154, 219.

²⁾ A. P. 93157 vom 3. 8. 1869; nach O. P. WATTS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 127.

³⁾ A. P. 211071 vom 17. 12. 1878.

⁴⁾ A. P. 228389 vom 1. 6. 1880.

zu erzeugen, welche fest auf dem Grundmaterial hafteten; W. PFANHAUSER sen. war es auch, der die Vernicklung in die deutsche Industrie einführte.

LANGBEIN arbeitete mit Erfolg auf dem neuen Gebiet weiter und schuf auf Grund eines eingehenden wissenschaftlichen Studiums der obwaltenden Verhältnisse eine große Zahl von Badvorschriften, welche dann vom Verfasser¹⁾ weiter ausgearbeitet wurden, der unabhängig von BANCROFT die Bedeutung eines Gehaltes an Chloriden für Nickelbäder erkannte.

Auf dem Gebiete der elektrochemischen Abscheidung des Nickels verdanken wir grundlegende Arbeiten FOERSTER²⁾ und seinen Schülern. FOERSTER hat auf die Einflüsse der Badtemperatur in Nickelbädern hingewiesen. ENGEMANN³⁾ gab in Anlehnung an FOERSTERS Arbeiten einen genauen Einblick in die Vorgänge bei der kathodischen Nickelabscheidung.

Die späteren Arbeiten auf diesem Gebiete verfolgten besondere Zwecke, z. B. die Schaffung besonders gut streuender Nickelbäder oder die Erzeugung weicher, polierfähiger Nickelniederschläge. Hierher gehören die Arbeiten JORDIS' und LANGBEINS; ersterer verwendete Milchsäure als Grundlage für Nickelbäder, letzterer Äthylschwefelsäure.

Im Jahre 1916 veröffentlichte O. P. WATTS sein später sehr bekannt gewordenes Schnellnickelbad⁴⁾ und gab damit der Vernicklungsindustrie einen richtunggebenden Impuls. Allerdings führte Verfasser bereits im Jahre 1903 die ersten Schnellvernicklungsbäder mit 40–50 g/l Nickel in die Praxis ein, wobei mit einer Temperatur von 35° gearbeitet wurde. Seit dem Jahre 1920 etwa haben sich auf dem Gebiete der elektrolytischen Nickelabscheidung insbesondere MACNAUGHTAN, HOTHERSALL, HAMMOND u. a. durch Veröffentlichung grundlegender Arbeiten hervor getan.

In der Geschichte der Vernicklung kann man drei Entwicklungsperioden unterscheiden. Während der ersten Periode, welche etwa bis zum Jahre 1920 reicht, schied man dieses Metall aus vorwiegend einfachen Bädern bei Zimmertemperatur elektrolytisch ab. Diese Bäder enthielten höchstens 100 g Salz im Liter und erlaubten eine Stromdichte von ca. 0,3 A/dm².

Die zweite Periode von 1920–1930 ist gekennzeichnet durch die allmähliche Einführung der sogenannten Hochleistungs-Nickelbäder, welche bei 30–45° arbeiten und mit ca. 200–400 g/l Salz angesetzt werden. Diese starken Elektrolyte ermöglichten Stromdichten von 1–5 A/dm² und darüber. Sie wurden auf Grund der Erkenntnis entwickelt, daß der Schutzwert eines Niederschlages in erster Linie von seiner Schichtstärke abhängt. Da die Vernicklung aber in wirtschaftlich tragbaren Abscheidungszeiten zu Ende geführt werden muß, wurde die Vernicklungspraxis zwangsläufig in diese Richtung gedrängt.

In der dritten Entwicklungsperiode, welche etwa um das Jahr 1930 begann, befinden wir uns auch heute noch. Diese Periode wird gekennzeichnet einerseits durch die Verwendung von Glanznickelbädern, sowie von Nickelbädern mit niedriger p_H-Zahl, andererseits durch Bestrebungen, deren Ziel es ist, das Nickel aus seinen früheren Anwendungsgebieten zu verdrängen. Die Glanzvernicklung ist bestrebt, Polierlöhne einzusparen, während die Nickelbäder mit niedriger p_H-Zahl darauf abzielen, bei möglichst hohen Stromdichten ohne Badbewegung* porenfreie Niederschläge zu erhalten. Während die rohstoffreichen Länder heute die Entwicklung in diesen beiden Richtungen weitertreiben, ist man in den rohstoffarmen Ländern

¹⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 700.

²⁾ Vgl. die folgenden Kapitel.

³⁾ Diss. Dresden 1911 (SV.).

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 29 (1916) S. 395/403.

bemüht, das Nickel als Werkstoff und als Überzugsmetall durch andere Stoffe zu ersetzen.

Wo diese durch technische und wirtschaftspolitische Bedürfnisse eingeleitete Entwicklung enden wird, läßt sich heute mit Bestimmtheit nicht voraussagen. Trotzdem kann man annehmen, daß in späteren Jahren einmal, wenn der Kampf um den Rohstoff Nickel seine Schärfe verloren hat, die Vernicklung einerseits in den rohstoffarmen Ländern wieder mehr Eingang finden wird, während andererseits die rohstoffreichen Länder lernen werden, Nickel dort auszuschalten, wo es zweckmäßig ist, andere Werkstoffe, insbesondere Kunststoffe, zu verwenden.

II. Eigenschaften des Nickels.

1. Allgemeines.

Nickel besitzt eine weiße, silberähnliche Farbe mit einem gelblichen Stich und zeichnet sich gegenüber vielen anderen elektrolytisch abscheidbaren Metallen durch seine bemerkenswerte Härte, sowie durch seine Unangreifbarkeit durch Gase, Alkalien, verschiedene Säuren und andere angreifende Stoffe aus. Vernickelte Teile zeigen deshalb eine beachtenswerte Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung und sind bei genügender Stärke der Vernicklung auch gegen Rosten weitgehend geschützt.

Als Nachteil des Nickels ist seine verhältnismäßig geringe Anlaufbeständigkeit zu nennen. Wenn man polierte Nickelteile längere Zeit atmosphärischen Einflüssen aussetzt, so wird der Nickelüberzug matt und unansehnlich. Doch gelang es, diesen Übelstand durch eine nachträgliche kurze Verchromung wirksam auszuschalten. Fast alle Teile, die uns heute im täglichen Leben als verchromt entgegentreten, sind in Wirklichkeit erst vernickelt worden. Der Nickelniederschlag gewährleistet den Korrosionsschutz; das nachfolgend aufgetragene Chrom hat lediglich die Aufgabe eines „Metallackes“ zu erfüllen, d. h. das Nickel vor dem Anlaufen zu schützen. Eine Ausnahme bilden natürlich die hartverchromten Teile.

2. Physikalische Eigenschaften des Nickels¹⁾.

Elektrolytnickel besitzt ein spezifisches Gewicht von 8,8–8,9, welches beim Erhitzen auf 8,1 heruntergehen kann, vermutlich infolge Auflockerung des Kristallgefüges durch entweichenden Wasserstoff²⁾. Der Schmelzpunkt liegt bei 1452°. Das Atomgewicht beträgt 58,69¹⁾. Nickel ist gut polierbar, sehr dehnbar, läßt sich schmieden und schweißen, zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Es ist ferromagnetisch und besitzt ein Leitvermögen von nur 14,9 % von dem des Kupfers.

3. Chemische Eigenschaften des Nickels.

Gegen Wasser und Luft ist Nickel bei Zimmertemperatur sehr widerstandsfähig; beim Erhitzen an der Luft aber läuft es wie Stahl an. Verdünnte Säuren greifen Nickel wesentlich langsamer an als Eisen. Während Nickel sich in verdünnter Salpetersäure löst, wird es ebenso wie Eisen in konzentrierter Salpetersäure passiv; auch in konzentrierter Schwefelsäure tritt vorübergehend Passivität ein. Nickel befindet sich zusammen mit Eisen und Kobalt in der VIII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente.

In seinen einfachen wässrigen Salzlösungen bildet das Nickel zweiwertige Ionen (Ni^{++}), welche den Lösungen die charakteristische smaragdgrüne Farbe verleihen. Die höhere Oxydationsstufe (Ni^{+++}) ist in wässriger Lösung nicht beständig. Mit

¹⁾ Siehe auch Tabellen im Teil IV.

²⁾ L. JENICEK: Rev. Métall. 33 (1936) S. 371/8.

Ammoniak bilden Nickelionen blaugrüne, komplexe Nickel-Ammoniak-Ionen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{++}$, welche für die elektrolytische Nickelabscheidung von Bedeutung sind.

Alkalien fällen aus Nickelsalzlösungen Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$ aus. Bei Zusatz von Cyankalium zu Nickelsalzlösungen wird grünliches Nickelcyanür gebildet, welches sich in überschüssigem Cyankalium mit gelber Farbe zu Cyannickelkalium löst; dieses Komplexsalz zerfällt bei Säurezusatz in Blausäure und Nickelcyanür.

Zum Ansatz von Nickelbädern werden hauptsächlich das Nickelvitriol $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (mit einem theoretischen Metallgehalt von 20,9 %) und das Nickelammonsulfat $\text{NiSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (mit einem theoretischen Metallgehalt von 14,8 %) verwendet. Das Chlornickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (mit einem theoretischen Metallgehalt von 24,7 %) diente früher fast ausschließlich dazu, die für eine gute Anodenlöslichkeit unerläßlichen Chlorionen in alkali- oder erdalkalifreie Nickelbäder einzutragen. Erst in der allerletzten Zeit wurde dieses Salz zum Ansatz technischer Nickelbäder verwendet; früher herrschte das Vorurteil, daß Chlornickelbäder nur grobe Niederschläge liefern, die schlecht decken.

Über die Löslichkeit des Nickelsulfats in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser bei 0,20, 40 und 80° berichteten A. W. BABAJEWA und E. I. DANILUSCHKINA¹⁾

4. Elektrochemische Eigenschaften des Nickels.

In der elektrochemischen Spannungsreihe steht Nickel rechts von Kobalt, ist also edler als dieses. Sein Gleichgewichtspotential beträgt $-0,25 \text{ V}$, auf die normale Wasserstoffelektrode bezogen²⁾.

In 1 Amperestunde scheiden sich theoretisch 1,095 g Nickel ab (elektrochemisches Abscheidungsäquivalent). Wie bei fast jeder elektrolytischen Metallabscheidung wird auch bei der elektrolytischen Vernicklung Wasserstoff abgeschieden, welcher sich mit dem niedergeschlagenen Metall legiert. Nach RÖMMLER³⁾ beträgt der Wasserstoffgehalt gewöhnlicher Nickelniederschläge 0,0008—0,013 %. Dieser Wasserstoffgehalt ist nach eingehenden Untersuchungen ENGEMANNs meistens der Grund für das oft beobachtete Abrollen oder Aufreißen der Nickelniederschläge, wenn Bäder ungeeigneter Zusammensetzung oder mit Fremdmetall verunreinigte Bäder verwendet werden. Das Volumen des aufgenommenen Wasserstoffs kann das 13,6-fache des Nickelvolumens betragen; der Wasserstoffgehalt des Niederschlages steigt mit der Stromdichte und dem Säuregehalt des Bades.

5. Die Eigenschaften elektrolytischer Nickelniederschläge.

Zu den für den Praktiker wichtigsten Eigenschaften gehören

1. die Schichtstärke (abhängig von Stromdichte, Stromausbeute und Einhängszeit),
2. die Kornfeinheit und Kristallstruktur (abhängig von den Arbeitsbedingungen und Badzusätzen),
3. die Gleichmäßigkeit (abhängig von der Streufähigkeit des Bades und von der Abwesenheit von Poren),
4. die Haftfestigkeit (hängt u. a. ab von der Entfettung und Vorbehandlung des Grundmaterials),
5. die Duktilität bzw. Sprödigkeit.

Hinsichtlich der Haftfestigkeit und Duktilität von Nickelniederschlägen hat F. P. ROMANOFF⁴⁾ folgendes festgestellt:

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 226 (1936) S. 338/40.

²⁾ Siehe S. 24.

³⁾ Diss. Dresden 1907 (SV.).

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 65 (1934) S. 385/401.

- a) Die Duktilität von Nickelniederschlägen ist abhängig von der Kristallstruktur, von den absorbierten Gasen und von den eingeschlossenen basischen Salzen.
- b) Niederschläge von konischer oder pyramidaler Struktur sind sehr duktil, wenn sie keine absorbierten Gase oder Einschlüsse von basischen Salzen enthalten.
- c) Harte Niederschläge haben eine nadelförmige oder säulenförmige Struktur.
- d) Duktile Niederschläge bis zu einer Stärke von $25\ \mu$ haben kaum eine Wirkung auf das Grundmetall.
- e) Nichtduktilen Niederschläge härten das Grundmetall beträchtlich. Die Duktilität von Kupfer jedoch wird durch sprödes Nickel nicht verändert.
- f) Ein duktiler Nickelniederschlag auf Kupfer kann durch kathodische Behandlung in einem alkalischen oder sauren Bade brüchig gemacht werden.
- g) Chromniederschläge erhöhen die Brüchigkeit duktiler Nickelniederschläge nicht.

Die Mikrostruktur von Nickelniederschlägen schwankt zwischen groben, nadelförmigen Körnern, welche bei weichen Niederschlägen im rechten Winkel zum Grundmetall angeordnet sind, und der Feinstruktur harter Niederschläge, welche keine bevorzugte Kristallrichtung zeigen. Das Fehlen einer wohl definierten und gerichteten Struktur ist häufiger bei Niederschlägen aus Nickelammonsulfatbädern zu beobachten als bei Niederschlägen aus Nickelvitriolbädern.

Mikroskopische Prüfungen ergaben, daß die durchschnittliche Kristallgröße harter Niederschläge kleiner ist als jene weicher Niederschläge. Es war jedoch nicht möglich, deutliche Unterschiede im Kathodenpotential bei den verschiedenen Kristallstrukturen zu beobachten. TAMMANN¹⁾ und GUICHARD²⁾ stellten fest, daß die Härte elektrolytischer Eisen-, Kobalt- und Nickelniederschläge nur von der Korngröße und nicht vom Wasserstoffgehalt abhängt.

Im Jahre 1924 zeigte D. J. MACNAUGHTAN³⁾, daß Niederschläge aus Nickelammonsulfatbädern, die eine kleine Menge Chlorid enthalten, eine Brinellhärte von etwa 350—400 besitzen, während Niederschläge aus Nickelsulfatbädern, die Borsäure und etwas Chlorid enthalten, eine Brinellhärte von 160—250 haben. Es wurde gefunden, daß harte Niederschläge eine höhere Zerreißfestigkeit (110—120 kg/mm²) und eine geringere Dehnbarkeit (2—5 %) haben und eine hohe Abnutzungsfestigkeit besitzen. Weiche Niederschläge haben eine geringere Zerreißfestigkeit (40—45 kg/mm²) und eine größere Dehnbarkeit (30—35 %) und sind für mechanische Verformung besonders geeignet.

Brinellhärte und Zerreißfestigkeit nicht geglühter Niederschläge stehen also in enger Beziehung zueinander: die Dehnbarkeit ist etwa umgekehrt proportional der Zerreißfestigkeit. Versuche haben gezeigt, daß die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit geglühter Niederschläge durch das Vorhandensein nichtmetallischer Stoffe im Nickel stark reduziert wird.

MADSEN erhielt durch Herausziehen der Kathode aus dem Bade in bestimmten Zeitabständen Niederschläge mit einer Zugfestigkeit von 50 kg/mm² und eine Brinellhärte von 130, welche sich zu Draht ausziehen ließen.

Interessant sind die Untersuchungen, welche J. CAHOUR⁴⁾ über die Härte von Nickelniederschlägen in den letzten Jahren durchgeführt hat. Er bestimmte den Einfluß des Grundmetalls, der Stromdichte, der Badtemperatur und eines Zusatzes von Gelatine zum Bad auf die Härte von Vernicklungen. Als Grundmetalle kamen zur Verwendung gewalztes Kupfer, weicher und harter Kohlenstoffstahl, gewalztes Nickel und gegossenes Neusilber, wobei sich folgendes ergab:

¹⁾ G. TAMMANN u. H. JAACKS: Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) S. 249/60.

²⁾ GUICHARD, CLAUSMANN, BILLON u. LANTHONY: C. R. Acad. Sci., Paris 192 (1931) S. 623/5.

³⁾ J. Iron Steel Inst. 109 (1924) S. 409/24.

⁴⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 202 (1936) S. 659/60.

- a) Die Härte des Niederschlages hängt von der Art und dem physikalischen Zustand des Grundmetalles ab.
- b) Eine Erhöhung der Stromdichte verursacht zuerst Härtesteigerung. Nach Erreichen eines Höchstwertes fällt die Härte bei weiter steigender Stromdichte wieder ab.
- c) Durch Steigerung der Badtemperatur wird die Härte zunächst vermindert und steigt dann gleichmäßig an. Bei einem Bad der Zusammensetzung: 100 g/l Nickelsulfat, 12 g/l Ammonsulfat, 9 g/l Ammonchlorid (p_H -Wert 6,7–6,5) wird die geringste Härte bei etwa 50° erreicht.
- d) Ein Zusatz von etwas Gelatine verursacht eine Härtesteigerung, ein Überschuß an Gelatine jedoch einen raschen Abfall. Der günstigste Gelatinegehalt zur Erreichung des höchsten Härtewertes hängt von der Badtemperatur ab.
- e) Eine günstige Wirkung auf die Härte wird im allgemeinen durch solche Mittel erreicht, die die Korngröße des niedergeschlagenen Metalles vermindern.

Die Haftfestigkeit eines Niederschlages ist dann besonders gut, wenn sich die Gefügestruktur des Grundmetalls im Niederschlag fortsetzt¹⁾.

Auch der Wirkung von Nickelniederschlägen auf die Ermüdungsbeständigkeit des Grundmetalls hat man einige Aufmerksamkeit zugewendet. Während ungeeignete Niederschlagbedingungen die Ermüdungsgrenze senken, ist diese Wirkung bei richtiger Wahl der Arbeitsverhältnisse nur gering oder überhaupt nicht vorhanden. Man nimmt an, daß als erste Ursache eines Ermüdungsfehlers Spannungen im Niederschlag in Frage kommen, welche zur Bildung eines Risses im Niederschlag führen, der sich nachher im Grundmetall fortsetzt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß in Fällen, wo die Spannung im Niederschlag durch hohe Badtemperatur oder durch Wechselstrom-Überlagerung praktisch ausgeschaltet wurde, die Widerstandsfähigkeit des Stahls nur wenig gesenkt worden ist. Zur Prüfung der Korrosionsermüdung wurde im englischen Nationalphysikalischen Laboratorium eine Forschungsarbeit durchgeführt, welche zeigte, daß elektrolytisch niedergeschlagenes Nickel einen ausgesprochen günstigen Einfluß auf die Festigkeit von weichem Stahl hat²⁾.

Bereits F. FOERSTER³⁾ konnte zeigen, daß die inneren Spannungen, welche im Elektrolytnickel auftreten, hauptsächlich auf die Wasserstoffaufnahme des abgeschiedenen Metalls zurückzuführen sind. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben V. KOHLSCHÜTTER und E. VUILLEUMIER⁴⁾ gezeigt, daß die inneren Spannungen und damit die Kontraktion mit steigender Stromdichte und mit abnehmendem Nickelgehalt der Lösung größer werden. Durch Temperatursteigerung und Überlagerung von Wechselstrom kann man die inneren Spannungen verringern⁵⁾. Je mehr Wasserstoff sich bei der Elektrolyse entwickelt, desto geringer ist die Kontraktion. Die Kontraktion selbst aber ist durch eine abnehmende Wasserstoffaufnahme bei wachsender Schichtstärke verursacht⁶⁾.

Andererseits haben Versuche mit Bädern verschiedener Zusammensetzung gezeigt, daß die p_H -Zahl des Elektrolyten einen großen Einfluß auf die Härte und Struktur des Niederschlages besitzt⁷⁾. Es ist also möglich, durch passende Einstellung der p_H -Zahl harte oder weiche Niederschläge zu erhalten, wobei eine feinkristalline Struktur durch die Mitabscheidung von kolloidem Nickelhydroxyd oder von basischen Salzen hervorgerufen wird.

¹⁾ G. I. FINCH u. C. H. SUN: Trans. Faraday Soc. 32 (1936) S. 852/63.

²⁾ G. E. GARDAM u. D. J. MACNAUGHTAN: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 755/64.

³⁾ Z. Elektrochem. 4 (1897/8) S. 160/5.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 24 (1918) S. 300/21.

⁵⁾ D. J. MACNAUGHTAN: Metal Ind., Lond. 34 (1929) S. 424.

⁶⁾ R. M. BOZORTH: Phys. Rev. 23 (1924) S. 764.

⁷⁾ D. J. MACNAUGHTAN u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 27 (1931) S. 633/48.

Der Wasserstoffgehalt von Nickelniederschlägen steigt nach RÖMMLER¹⁾ durch 1. niedrige Temperatur, 2. hohe Stromdichte, 3. hohe p_H -Zahl, 4. kleine Nickelkonzentration. Der Wasserstoffgehalt des Elektrolytnickels kann 0,8–13,6 Raumprozent betragen.

Über den Einfluß von Kupfer- und Kupferoxydunterlagen auf das Gefüge von Nickelniederschlägen berichteten G. I. FINCH und A. L. WILLIAMS²⁾, während die Wirkung hoher Stromdichten auf die Eigenschaften von Nickelniederschlägen von W. BLUM und CH. KASPER³⁾ studiert wurde.

III. Elektrochemie des Nickels.

A. Der elektrochemische Mechanismus der Nickelabscheidung.

1. Die kathodische Polarisation.

Eine wichtige Rolle im Mechanismus der elektrolytischen Nickelabscheidung spielt die Polarisation. Daß es sich bei Nickel nicht um eine Konzentrationspolarisation, sondern um eine typisch chemische Polarisation handelt, wurde durch die

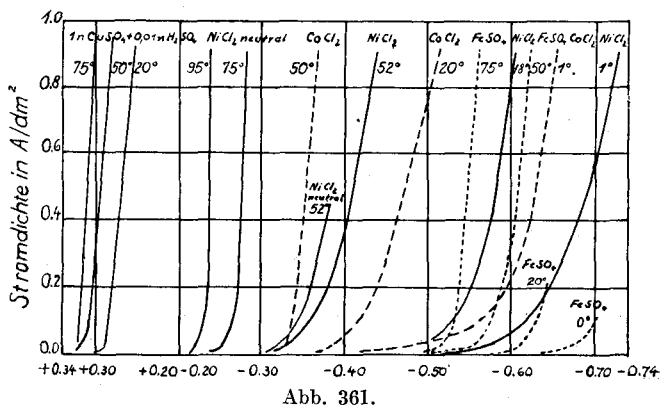


Abb. 361.

von FOERSTER beobachtete starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Potentials bewiesen. Diese Eigenschaft hat Nickel mit den beiden anderen Eisenmetallen Kobalt und Eisen gemeinsam. Das nachfolgende Kurvenbild FOERSTERS (Abb. 361) veranschaulicht die Verhältnisse. Die Stromdichtepotentialkurven des Kupfers auf der linken Seite des Schaubildes zeigen den Kurvenverlauf bei reiner Konzentrationspolarisation.

Die starke Polarisation bei der kathodischen Abscheidung des Nickels aus den Lösungen seiner einfachen Salze ergibt Stromdichte-Potential-Kurven mit logarithmischem Verlauf; bei der Abscheidung tritt daher Verzögerung ein. Diese schon bekannte Tatsache wurde von F. FOERSTER und K. GEORGI⁴⁾ durch neue Versuche bestätigt und gesichert. Durch deren Ergebnis wird der entgegenstehende Befund von S. GLASSTONE, nach dem die Nickelabscheidung erst bei einem bestimmten vom Gleichgewichtspotential erheblich entfernten Kathodenpotential einsetzt und von da an ohne Verzögerung verläuft, als unrichtig nachgewiesen.

¹⁾ Diss. Dresden 1907 (SV.).

²⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 12 (1936/7) S. 105/10.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 46 (1935) S. 489/92.

⁴⁾ Z. phys. Chem., Bodenstein-Festband (1931) S. 453/67.

Nach FOERSTER¹⁾ ist die Ursache für diese chemische Polarisation in „starken Verzögerungen in der Nachlieferung der Metallionen aus den Ionenhydraten, also in der Einstellung von Gleichgewichten wie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + n \text{H}_2\text{O}$ “ zu suchen; denn zur Abscheidung können naturgemäß nur dehydratisierte Nickelionen gelangen. Außerdem wird der Polarisationsgrad noch vom Zustand der Kathodenoberfläche bestimmt.

Ein anschauliches Bild vom Einfluß der Metallkonzentration und verschiedener Sulfatzusätze auf die Polarisation der Metallabscheidung und damit auf den Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve geben die Versuche von D. J. MACNAUGHTAN und A. W. HOTHERSALL²⁾ (Abb. 362).

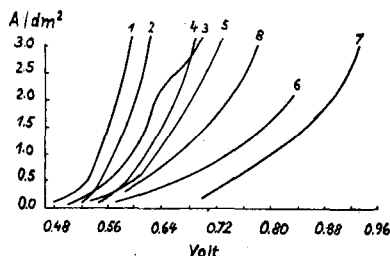


Abb. 362.

Kurve 1	240 g/l	Nickelsulfat,	30 g/l	Borsäure,	19 g/l	Kaliumchlorid,
„ 2	120 g/l	„	30 g/l	„	19 g/l	„
„ 3	70 g/l	„	30 g/l	„	19 g/l	„
„ 4	120 g/l	„	21 g/l	Ammonsulfat,	8 g/l	„
„ 5	70 g/l	„	21 g/l	„	8 g/l	„
„ 6	70 g/l	„	30 g/l	Borsäure,	19 g/l	„
„ 7	120 g/l	„	21 g/l	Ammonsulfat,	213 g/l	Natriumsulfat,
					11 g/l	Natriumfluorid.

Die feinkörnigsten Niederschläge ergab das Bad Nr. 3, wodurch bewiesen wird, daß Polarisation und Feinkörnigkeit des Niederschlages nicht unmittelbar parallel gehen müssen. Trotzdem wird im allgemeinen ein hohes Kathodenpotential feines Korn und ein niedriges Kathodenpotential grobes Korn verursachen.

Nach HARING³⁾ wird der Polarisationsgrad nur durch die Nickelionen- und Wasserstoffionenkonzentration des Bades bestimmt. Den Einfluß einer steigenden Wasserstoffionenkonzentration auf das Abscheidungspotential des Nickels haben R. SCHILDBACH⁴⁾ und M. SCHADE⁵⁾ studiert.

Eine Senkung der kathodischen Polarisation, d. h. eine Erleichterung der Metallabscheidung vermag keineswegs immer die Stromausbeute zu erhöhen, wie man zuerst anzunehmen geneigt ist, weil die Stromausbeute auch von der Wasserstoffabscheidung und deren Polarisationsgrad abhängt. Badbewegung⁶⁾ und Wechselstromüberlagerung⁷⁾ verbessern die kathodische Stromausbeute nicht; letztere erniedrigt sie sogar.

Eine theoretische Arbeit über die gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Nickel und Wasserstoffionen aus den Lösungen einfacher Nickelsalze veröffent-

¹⁾ Elektrochemie (SV.) S. 356.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 24 (1928) S. 387/400.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 121.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 16 (1910) S. 967/79.

⁵⁾ Diss. Dresden 1912 (SV.).

⁶⁾ F. C. MATHERS u. E. G. STURDEVANT: Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 135/44.

⁷⁾ N. ISGARISCHEW u. N. KUDRJAWZEW: Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 131/5.

lichten O. ESSIN und E. ALFIMOVA¹⁾. Es wurde gezeigt, daß die Stromausbeutewerte (welche auf Grund einer allgemeinen Gleichung für die Stromverteilung unter verschiedenen zur Entladung gelangenden Ionenarten berechnet wurden) mit den empirischen Werten über ein großes Intervall hin befriedigend übereinstimmen.

2. Die Veränderungen im Kathodenfilm und ihre Begleiterscheinungen.

Die Reaktionen, welche die elektrolytische Metallabscheidung bedingen bzw. begleiten, finden fast ausschließlich im Kathodenfilm statt, d. h. in jener dünnen Elektrolytschicht, welche unmittelbar an der Kathode liegt. In dieser Schicht kann man während der Elektrolyse zunächst den Ablauf folgender Veränderungen annehmen:

1. Herauswandern von Nickelionen infolge Entladung und Abscheidung.
2. Hineinwandern von Nickelionen durch Diffusion und Überführung.
3. Herauswandern von Wasserstoffionen infolge Entladung und Abscheidung.
4. Hineinwandern von Wasserstoffionen durch Diffusion und Überführung.

Durch die ersten beiden Vorgänge wird die Nickelionenkonzentration im Kathodenfilm mit Bestimmtheit erniedrigt, da Diffusion und Überführung nicht in der Lage sind, den durch die Entladung entstandenen Metallionenverlust sofort auszugleichen. Je höher die Arbeitsstromdichte liegt, desto niedriger wird auch die Gleichgewichts-Nickelionenkonzentration im Kathodenfilm liegen. Die obere Grenze der anwendbaren Stromdichte liegt bei der so-

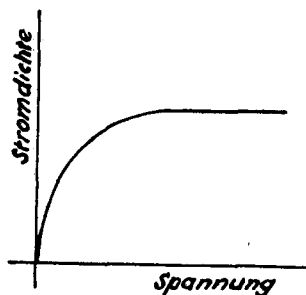


Abb. 363.

genannten Grenzstromdichte, d. h. bei jener Stromdichte, wo Diffusion und Überführung nicht mehr in der Lage sind, den Kathodenfilm im Tempo der Abscheidung mit weiteren Metallionen zu beliefern. Bei dieser Grenzstromdichte wird eine weitere Erhöhung der Spannung keine Erhöhung der durchgehenden Stromstärke bewirken, d. h. die Stromdichte-Potentialkurve wird von diesem Punkt an parallel mit der Abszisse verlaufen (Abb. 363). Die Grenzstromdichte hängt von der Konzentration, der Temperatur und der Bewegung des Bades ab.

Nun werden aber an der Kathode nicht nur Nickelionen, sondern auch Wasserstoffionen entladen. Man hat deshalb bisher allgemein angenommen, daß die Wasserstoffionenkonzentration im Kathodenfilm während des Stromdurchgangs ebenfalls sinkt oder, anders ausgedrückt, daß der p_H -Wert im Film steigt. Auf diese höheren p_H -Werte im Film bauten verschiedene Forscher²⁾⁻⁵⁾ ihre Theorien auf. Man nahm an, daß die im Kathodenfilm entstehenden basischen Salze zunächst die Voraussetzung für das Festhaften von Wasserstoffbläschen und damit für die Bildung von Wasserstoffporen abgeben; weiter wurde behauptet, daß auch die Struktur des Niederschlages hierdurch entsprechend beeinflußt wird, z. B. bei der Bildung „verbrannter“ Niederschläge bei hohen Stromdichten.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 417/24.

²⁾ D. J. MACNAUGHTAN u. A. W. HOTHERSALL: Trans. Faraday Soc. 24 (1928) S. 387/400 u. S. 497/509.

³⁾ D. J. MACNAUGHTAN u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 481/90; 27 (1931) S. 633/48.

⁴⁾ D. J. MACNAUGHTAN, G. E. GARDAM u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 729/54.

⁵⁾ G. E. GARDAM u. D. J. MACNAUGHTAN: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 755/64.

Den beiden amerikanischen Forschern A. K. GRAHAM und A. READ war es vorbehalten, zu zeigen, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit ganz anders liegen. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten wurde der Kathodenfilm bis zum Jahre 1939 kaum wissenschaftlich erforscht. Erst eine besondere, von den Autoren für diesen Zweck geschaffene Apparatur ergab die Möglichkeit, den Kathodenfilm, welcher bei der elektrolytischen Nickelabscheidung entsteht, für Zwecke der Analyse zu sammeln. Er wurde mit Hilfe besonderer Kapillaren angesaugt. Der p_H -Wert der entnommenen Probe wurde mittels einer Chinhydronelektrode bestimmt. Der Vollständigkeit wegen wurde auch der Nickelgehalt im Film analysiert. Es ergab sich hierbei, daß die frühere Theorie von einem besonders hohen p_H -Wert im Kathodenfilm falsch ist, und daß man eine andere Erklärung für die Bildung „verbrannter“ Niederschläge bei hohen Stromdichten suchen muß.

Bei aller Achtung vor den Arbeiten MACNAUGHTANS und seiner Mitarbeiter scheinen diese Forscher bei ihren Berechnungen die Bedeutung der Überführung und Diffusion von Wasserstoff in den Kathodenfilm unterschätzt zu haben. Die hohe Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sorgt dafür, daß der Verlust an Wasserstoffionen im Kathodenfilm etwa zehnmal so rasch ausgeglichen wird wie der Nickelionenverlust.

Bei Berücksichtigung der Forschungsergebnisse GRAHAMS und READS dürfte die Ursache für die Bildung verbrannter Niederschläge im niedrigen Nickelgehalt des Kathodenfilms zu suchen sein. Die Entstehung verbrannter Nickelniederschläge wäre dann nur ein Sonderfall der kathodischen Bildung von Metallschlamm aus metallarmen Elektrolyten bei hohen Stromdichten.

Trotzdem ist anzunehmen, daß sich basische Stoffe im Kathodenfilm unter bestimmten Voraussetzungen bilden und die Eigenschaften des Niederschlages beeinflussen können. Die Härte der Nickelniederschläge z. B. wird nicht durch den mitabgeschiedenen Wasserstoff bestimmt, wie früher angenommen wurde, sondern wesentlich durch den Einbau basischer Stoffe und anderer Kolloide in das Kristallgefüge. Auch die Porenbildung wird vermutlich durch basische Stoffe, welche auf der Oberfläche des Niederschlages haften, gefördert; anders ist die Tatsache der porenfreien Niederschlagsbildung bei niedrigen p_H -Werten nicht zu erklären. In dieser Hinsicht dürften die Vermutungen MACNAUGHTANS und seiner Mitarbeiter begründet sein.

Überhaupt hat MACNAUGHTAN sehr viel dazu beigetragen, Licht in den komplizierten Mechanismus der elektrolytischen Nickelabscheidung zu bringen; trotzdem kann das Gebiet auch heute noch nicht als restlos erforscht gelten.

In Nickelsulfatbädern, welche Borsäure enthalten, werden basische Nickelverbindungen dann sichtbar ausgefällt, wenn die p_H -Zahl des Bades über 6,0 steigt. Die Ausfällung erfolgt bei Abwesenheit von Borsäure oder bei Anwesenheit von Ammonsalzen bei höheren p_H -Werten.

Bei zu hohen p_H -Zahlen und bei hohen Stromdichten kann man die Entstehung basischer Nickelsalze auf der Kathode sogar mit freiem Auge beobachten: es bildet sich eine grünliche Abscheidung. Bevor man diesen Punkt jedoch erreicht, nimmt der Niederschlag verschiedene Änderungen im Aussehen an: zuerst wird der Glanz erhöht, dann wird der Niederschlag brüchig, blättert ab, und zum Schluß wird er dunkel und pulvrig. Sowohl diese Änderungen als auch die entsprechenden weniger sichtbaren Änderungen der Härte und Mikrostruktur sind auf den Einfluß basischer Nickelverbindungen zurückzuführen. Es ist wohl bekannt, daß kleine Kolloidmengen eine sehr ausgesprochene Wirkung auf elektrolytisch niedergeschlagene Metalle haben können. Wenn die Versuchsbedingungen die Stabilisierung der gefällten Nickelverbindungen in kolloidaler Form begünstigen, wird der Niederschlag härter und seine Mikrostruktur entsprechend dem Kolloidgehalt feiner. Natrium-

und Kaliumionen verzögern die Ausfällung von basischen Kolloiden und ergeben deshalb sämtlich härtere Niederschläge; Chlorionen wirken auf positive Kolloide ausfällend und verursachen so die Entstehung weicher Niederschläge. Darüber hinaus kann die Ausfällung von elektropositiven Kolloiden durch Chlorionen im Kathodenfilm insofern eine Rolle spielen, als der Niederschlag durch die ausfallenden Stoffe rauh wird. Es ist also grundsätzlich möglich, daß selbst ein sorgfältig gefiltertes Bad bei entsprechenden Arbeitsbedingungen rauhe Niederschläge liefert, wenn auch dieser Fall verhältnismäßig selten auftreten mag.

Außer den bereits erwähnten Veränderungen in der Nähe der Kathode werden sich hier auch unedle „Leitsalz-Kationen“ wie Na^+ , K^+ , Mg^{++} , elektropositive Zusatzkolloide (in Spezial-Nickelbädern) usw. anreichern und die elektrolytische Abscheidung beeinflussen.

A. COEHN¹⁾ stellte fest, daß sich mit dem Nickel bis zu 2,6% Magnesium mitabscheiden kann, wobei verschiedene Autoren (ENGEMANN²⁾) an eine Legierungsbildung glaubten. Demgegenüber bewies R. HARR³⁾ auf spektroskopischem Wege, daß aus Bädern, welche Nickel und Magnesiumsulfat enthalten, keine Nickel-Magnesiumlegierung abgeschieden wird. Spuren von Magnesium, wahrscheinlich als Magnesiumsulfat, wurden bei der chemischen Analyse von Niederschlägen gefunden.

Wenn das Nickelbad normal zusammengesetzt ist und keine weiteren Zusatzstoffe enthält, fällt der erzeugte Niederschlag auf glatten Metalloberflächen in den ersten Minuten glänzend aus und wird dann mit der Zeit infolge Vergrößerung des Kristallkorns zusehends matter. Trotzdem bleibt seine Struktur auch bei sehr starken Nickelniederschlägen noch verhältnismäßig feinkristallin, so daß man durch Polieren den bekannten weißen Nickelglanz ohne weiteres erhalten kann.

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß der elektrochemische Mechanismus der Nickelabscheidung viel komplizierter verläuft, als früher angenommen wurde, und daß bis zur endgültigen Klärung der Verhältnisse noch manche Forscherarbeit zu leisten ist.

B. Der elektrochemische Mechanismus der Nickelauflösung.

Vor allen anderen Metallen der Eisengruppe erleidet das Nickel bei der anodischen Auflösung besonders starke Hemmungen, wodurch hohe anodische Überspannungen auftreten. Selbst die unedelsten Potentiale, die man bisher bei diesem Vorgang beobachtet hat, sind erheblich positiver als das Gleichgewichtspotential von $\epsilon_h = -0,25$ V. Die Größe dieser Überspannung hängt nicht nur von der Temperatur und der Stromdichte, sondern auch von den Anionen des Elektrolyten ab. In normalen Chlornickellösungen benötigt das Nickel zur Ionenbildung im Höchstfall eine Spannung von etwa $\epsilon_h = +0,4$ V; in normalen Nickelvitriollösungen dagegen verläuft die Ionenbildung so träge, daß das steigende Potential neue Vorgänge an der Anode ermöglicht (z. B. Sauerstoffentwicklung), welche den Vorgang der anodischen Auflösung verdrängen.

Die besondere „aktivierende“ Wirkung der Chlorionen kann man auch in schwach chloridhaltigen Nickelvitriollösungen beobachten, wovon bei der Präparierung von Nickelbädern, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden soll, weitgehend Gebrauch gemacht wird.

Die anodische Polarisation ist ebenso wie die kathodische Polarisation chemischer Natur und wird deshalb durch Temperaturerhöhung stark herabgesetzt; die Kurven der Abb. 364⁴⁾ geben hiervon ein eindrucksvolles Bild.

¹⁾ Z. Elektrochem. 8 (1902) S. 591/3.

²⁾ Diss. Dresden 1911 (SV.).

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 425/48.

⁴⁾ F. FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 399.

Die Ursache für die Trägheit der Wechselwirkung zwischen den entladenen Sulfationen und dem Nickel deutet FOERSTER mit einer Sauerstoffaufnahme des Nickels als Folge des Zerfalles der entladenen Sulfationen. Mit steigendem Potential bildet sich auf der Anode ein dunkler Niederschlag von Nickelsuperoxyd, welcher infolge seiner schlechten Leitfähigkeit den Strom auf die noch freiliegenden Poren und Zwischenräume hinlenkt. Diese Superoxydbildung auf Nickelanoden ist in der Praxis oft zu beobachten und wird vom Galvaniseur oft als „Kohle“ angesprochen. In Wirklichkeit handelt es sich hier gar nicht um unreine Nickelanoden, sondern um positiveres Material, sofern nicht der Chloridmangel im Bade diese Erscheinung hervorruft.

In diesem „Zustand der mechanischen Passivität“ wird das Nickel nach der Auffassung von W. J. MÜLLER innerlich umgelagert, wodurch sich die Lösungsgeschwindigkeit vermindert. Allerdings bleibt diese auch nach Beseitigung der Superoxydschicht bestehen, was wohl so zu deuten ist, daß nun die chemische Passivität infolge der Sauerstoffbeladung des Nickels überwiegt.

*Anodische Polarisation von Elektrolytnickel
in 1-n NiCl₂*

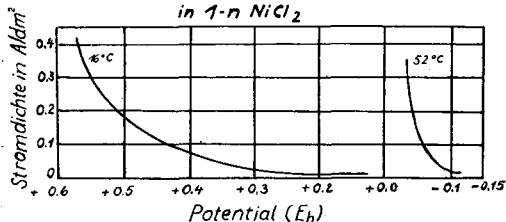


Abb. 364.

wirkung eintritt, so wäre eine Steigerung dieser Wirkung zu erwarten, wenn man das Chlor durch die äquivalente Menge Bromionen ersetzt; da deren Abscheidungspotential mit 0,3 V weniger positiv liegt als das der Chlorionen. Die in dieser Richtung durchgeführten Versuche brachten das erwartete Ergebnis nicht. Diese Tatsache nahm K. GEORGI zum Anlaß, um in zwei erschöpfenden Arbeiten das anodische Verhalten des Nickels zu untersuchen¹⁾.

IV. Galvanische Nickelbäder.

A. Grundsätzliche Betrachtungen.

1. Über die Reinheit der Ausgangssalze beim Ansatz von Nickelbädern.

Die Reinheit der handelsüblichen Chemikalien hat in den letzten 10 Jahren einen Stand erreicht, der die Verwendung dieser Salze zum Ansatz von Nickelbädern in vielen Fällen ohne weiteres gestattet. Trotzdem wird man sich besonders vor dem Ansatz größerer Bäder erst von der Reinheit der verwendeten Ausgangssalze durch Analyse überzeugen.

Nachfolgende Verunreinigungen können die Arbeitsweise von Nickelbädern schon in geringer Menge erheblich stören: Chromsäure, Chromate, Nitrate, Zink, Kupfer, Blei.

Am genauesten wird man das zu verwendende Nickelvitriol selbst untersuchen müssen, welches oft mit Kupfer und Eisen, manchmal auch mit Zink verunreinigt ist. Das Salz darf nicht mehr als 0,02 % Kupfer (entsprechend 0,08 % Kupfervitriol), nicht mehr als 0,1 % Eisen und nicht mehr als 0,05 % Zink (entsprechend 0,22 % Zinkvitriol) enthalten²⁾. Der p_H-Wert von chemisch reinem Nickelsulfat liegt bei etwa 6,3.

¹⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 681/8 u. 714/31.

²⁾ M. R. THOMPSON u. C. T. THOMAS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 42 (1922) S. 79/97.

Nach amerikanischen Normen¹⁾ sollen Nickelsalze nicht mehr Verunreinigungen enthalten als:

0,08%	Eisen
0,05%	Zink
0,02%	Kupfer
0,1 %	freie Säure
0,1 %	unlösliche Stoffe.

Der höchstzulässige Metallgehalt liegt

für Nickelsulfat	bei 21,4% Nickel + Kobalt,
„ Nickelammonsulfat	„ 14,6% Nickel + Kobalt,
„ Chlornickel	„ 24,3% Nickel + Kobalt.

Die entsprechenden englischen Normen sind noch strenger²⁾. Unreines Nickelsulfat kann man nach MACNAUGHTAN und HOTHERSALL wie folgt reinigen³⁾:

1. Die Lösung wird mit einer ausreichenden Menge Wasserstoffsuperoxyd behandelt und dann mit Nickelcarbonat gekocht, bis das Eisen ausgefällt ist.
2. Man filtriert und säuert das Filtrat auf 2,5 p_H an.
3. Man leitet Schwefelwasserstoff ein und fällt hierdurch Kupfer und Zink in Form seiner unlöslichen Sulfide aus.
4. Man filtriert zum zweiten Male und dampft das Filtrat ziemlich weit ein, so daß Nickelsulfat auskristallisiert. Dieses Nickelsulfat soll dann nach den Angaben der Verfasser nur noch sehr geringe Mengen Fremdmetallverunreinigungen enthalten, und zwar etwa

Eisen	0,005%
Kupfer	0,001%
Zink	Spuren
Mangan	0,001%
Blei	0,005%
Kobalt	0,005%

In den übrigen zum Ansatz von Nickelbädern verwendeten Chemikalien können folgende schädlichen Verunreinigungen enthalten sein:

im Magnesiumsulfat	Eisen und Arsen,
im Chlornatrium	Eisen,
im Chlorammon	Arsen, Teerbasen (Anilin usw.), Pyridin,
in Borsäure	sind bisher schädliche Verunreinigungen kaum vorgekommen,
im Natriumcitrat	Blei.

2. Über die Zusammensetzung von Nickelbädern.

Wenn die heute in der Praxis üblichen Nickelbäder auch sehr verschieden zusammengesetzt sind, so lassen sich im Aufbau der meisten Nickelbadrezepte trotzdem folgende typischen Badbestandteile unterscheiden:

- a) Nickelsalze, welche die für den Abscheidungs Vorgang nötigen Nickelionen in das Bad bringen.
- b) Leitsalze, welche zum Teil die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhen und zum Teil spezifische Wirkungen ausüben.
- c) Keimbildner, welche die Zahl der Kristallkeime bei Elektrolysenbeginn erhöhen und dadurch die Abscheidungsbedingungen verbessern.
- d) Chloride, welche die Löslichkeit der Anoden regeln.

¹⁾ Federal Spez. O-S-61 vom 27. 5. 1930.

²⁾ B. S. S. 564/1934.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 24 (1928) S. 387/400.

- e) Komplexbildner, welche die Nickelionenkonzentration und die Konzentration der Fremdmetallionen niedrig halten sollen.
- f) Puffersubstanzen (Säuren oder Salze), welche die Stabilität des Säuregrades gewährleisten.
- g) Porenverhüter, welche die in Hochleistungsbädern oft auftretende Porenbildung auf ein Minimum herabsetzen.
- h) Sonderzusätze, welche besondere Wirkungen, z. B. Härte oder Glanz, hervorbringen sollen.

a) **Nickelsalze.** Beim Ansatz von Nickelbädern geht man in weitaus den meisten Fällen vom einfachen Nickelsulfat (Nickelvitriol) oder vom Nickelammonsulfat aus. Chlornickel wird als Träger des Metallgehaltes nur selten verwendet. Die Konzentration an Nickelsalz liegt bei den üblichen Bädern der Praxis zwischen 50 und 400 g/l. Die praktische Erfahrung hat gelehrt, daß der Rostschutz von Nickelniederschlägen, die in Nickelbädern von über 20° Bé erzeugt wurden, weniger gut ist.

Zwischen Nickelsulfat- und Nickelammonsulfatbädern besteht der folgende praktisch bedeutungsvolle Unterschied:

Aus ammonsalzhaltigen Lösungen fällt basisches Salz erst bei etwa 7,6 p_H aus, aus ammonsalzfreien mit Borsäure gepufferten Nickelsulfatlösungen aber bereits bei 6,6 p_H . Dadurch ist die Gefahr des Auftretens basischer Salze an der Kathode bei Nickelammonsulfatbädern geringer.

Diese besondere Wirkung des Ammoniumions dürfte auf Komplexbildung, d. h. auf Erniedrigung des Gehaltes an freien Nickelionen im Bade zurückzuführen sein, wodurch das Löslichkeitsprodukt $[Ni^{++}] \cdot [OH]^{-2}$ erst bei 7,6 p_H überschritten wird. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Erklärung MACNAUGHTANS, daß das Ammoniumion die OH-Ionen durch Zurückdrängung der Dissoziation verringert und dadurch die Ausfällung hinausschiebt, unrichtig; Nickel fällt aus reinen Nickelsulfatlösungen bereits bei 6,3–6,6 p_H aus. In diesem Bereich sind aber OH-Ionen praktisch noch gar nicht vorhanden. Der puffernde Einfluß der Ammonium-Ionen auf OH-Ionen wirkt sich erst in einem viel höheren p_H -Bereich aus, nämlich bei ca. 9–10 p_H , wovon man beim Ansatz cyanidischer Messingbäder praktisch Gebrauch macht¹⁾.

Nickelammonsulfat löst sich nur in einer Menge von 60–75 g/l je nach der Temperatur in Wasser; man kann also mit Hilfe dieses Salzes nur sogenannte einfache Nickelbäder ansetzen.

Das am einfachsten zusammengesetzte Nickelbad wäre eine reine Nickelsulfatlösung, doch kann man hydroxydfreies Metall aus solchen Lösungen nur bei höheren Badtemperaturen und sehr niedrigen Stromdichten abscheiden. FOERSTER erhielt bereits im Jahre 1897 festhaftende, zähe Nickelniederschläge aus normalen Nickelsulfatlösungen bei 70–90°²⁾.

b) **Leitsalze.** Unter dem Sammelbegriff „Leitsalz“ faßt der Galvanotechniker eine Reihe von Salzen zusammen, die im Nickelbad sehr verschiedene Funktionen ausüben können, nämlich Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcitrat, Natriumacetat, Natriumtartrat, Natriumbenzoat, äthylschwefelsaures Natrium usw., um nur die wichtigsten zu nennen. Salpetersaure Salze kommen als Leitsalze nicht in Frage.

Alle diese Salze verfolgen keineswegs nur den Zweck, die Leitfähigkeit des Bades im elektrochemischen Sinne zu erhöhen oder im Sinne einer sekundären Nickelab-

¹⁾ Siehe Kapitel „Messing“.

²⁾ Z. Elektrochem. 4 (1897/8) S. 160/5.

scheidung zu wirken, wie man zunächst anzunehmen geneigt sein könnte. Der überwiegende Teil der angeführten Salze bezweckt die Förderung des kathodischen Abscheidungs Vorganges bzw. eine Erleichterung der Anodenlöslichkeit. Andere Leitsalze wieder haben besondere Aufgaben im Bade selbst zu erfüllen. Auf die Sonderwirkungen der einzelnen Leitsalze wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

c) **Keimbildner.** Der wichtigste Keimbildner ist das Magnesiumsulfat (schwefelsaures Magnesium), welches auch Bittersalz genannt wird. Die günstige Wirkung des Bittersalzes ist dem Galvanotechniker schon seit vielen Jahren bekannt. Das Verdienst SCHLÖTTERS¹⁾ ist es, darauf hingewiesen zu haben, daß die Gegenwart von Magnesiumsalzen die Zahl der Metallkeime bei der elektrolytischen Fällung von Schwermetallen erhöht. Für den strukturellen Aufbau und für die Güte eines Metallniederschlags aber ist die Zahl der im Anfang sich bildenden Keime von ausschlaggebender Bedeutung: je größer die Keimzahl und je kleiner die Wachstumsgeschwindigkeit der abgeschiedenen Metallkristalle ist, desto dichter und gleichmäßiger wird der metallische Überzug. Durch den Einschluß geringer Mengen von basischen Nickelverbindungen in den Niederschlag erscheinen Nickelniederschläge aus magnesiumhaltigen Bädern hell und weiß.

d) **Chloride.** Seit Verfasser²⁾ die Bedeutung der Anwesenheit von Chloriden in Nickelbädern erkannt hat, werden von Fachkundigen kaum noch Nickelbäder ohne den erforderlichen Chloridgehalt angesetzt. Wie in dem Abschnitt über den elektrochemischen Mechanismus der Nickelauflösung bereits ausgeführt wurde, neigt Nickel in erheblichem Maße zur Passivität, d. h. in Sulfatbädern z. B. löst sich bei Stromdurchgang bei weitem nicht so viel Nickel anodisch auf, als dem elektrochemischen Äquivalent dieses Metalls entsprechen würde; stattdessen wird eine bestimmte Menge Sauerstoff gebildet.

Der Praktiker sagt zu dieser Erscheinung: „Die Anoden lösen sich schlecht“. Die Folge einer solchen ungenügenden Löslichkeit ist eine rasche Metallverarmung des Bades und ein entsprechender Säureanstieg, wodurch die Arbeitsweise des Elektrolyten schon nach kurzer Zeit empfindlich gestört wird.

Verfasser hat nun gefunden, daß Zusätze von wenigen g/l Chlorid bereits genügen, um die Löslichkeit der Nickelanoden normal zu gestalten. Heute verwendet man für diesen Zweck vorwiegend Chlorammon, Chlornatrium, Chlornickel und Chlorkalium.

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob den verschiedenen Chloriden hinsichtlich der gewünschten aktivierenden Wirkung auf die Nickelanodenlöslichkeit spezifische Wirkungen zukommen. Diese Frage wurde durch R. L. DORRANCE und W. C. GARDINER³⁾ beantwortet. Die beiden Forscher stellten fest, daß die aktivierende Wirkung der Chloride auf die Löslichkeit von Nickelanoden unabhängig von der Art des Kations ist, d. h. Ammoniumchlorid wirkt ebenso wie Nickelchlorid oder Magnesiumchlorid, sofern man äquivalente Mengen vergleicht.

Auch Bromide vermögen Nickelanoden zu aktivieren, doch sind diese Salze zum Ansatz von Nickelbädern erfahrungsgemäß nicht geeignet. Fluoride haben keine aktivierende Wirkung.

Ein Überschuß an Chlorid im Bade macht den Niederschlag grobkörnig und damit auch weniger korrosionsschützend. Erfahrungsgemäß rosten Teile, die in solchen Bädern vernickelt wurden, rascher. Über die besondere Wirkung der Chlo-

¹⁾ Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. 44 (1934) S. 71/2.

²⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 698/710.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (1928) S. 303/14.

ride auf die Struktur der Nickelniederschläge berichten G. L. CLARK und P. K. FRÖLICH¹⁾ sowie W. BLUM und CH. KASPER²⁾.

e) Komplexbildner. Die Erfahrungen mit cyanidischen Bädern haben uns die wichtige Lehre vermittelt, daß ein elektrolytischer Metallniederschlag um so feinkörniger ausfällt, je komplexer das Metallion gebunden ist, d. h. je weniger Metallionen sich im Kathodenfilm gleichzeitig befinden. Diese Lehre hat auch bei Nickelbädern Gültigkeit.

Instinktiv hat man in der ersten Zeit der Entwicklung mit der Wahl des Nickelammonsulfats zum Ansatz von Nickelbädern das Richtige getroffen; bekanntlich liefern die so angesetzten Bäder besonders glatte Niederschläge. Das Ammoniumion versieht hier die Funktion eines Komplexbildners, indem es die Nickelionenkonzentration durch die Bildung des komplexen Nickelammoniakions auf einen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes herabsetzt.

In Lehrbüchern der Galvanotechnik findet sich zuweilen die Behauptung, daß die Zugabe von Salzen mit gleichem Anion (z. B. Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat) den Zweck hätte, die elektrolytische Spaltung des Nickelsulfats zurückzudrängen und dadurch die Nickelionenkonzentration im Bade ähnlich wie bei der Zugabe von Komplexbildnern zu senken. Diese Auffassung ist irrig! Eine einfache Berechnung des Ionenproduktes $[\text{Ni}] \cdot [\text{SO}_4]$ in irgendeinem praktisch angewendeten Nickelbadrezept zeigt, daß die Metallionenkonzentration durch die Zugabe eines Sulfats im günstigsten Fall auf 30–40 % ihres ursprünglichen Wertes gesenkt werden kann, was den elektrolytischen Abscheidungs Vorgang kaum beeinflußt: Senkungen der Metallionenkonzentration, welche sich in dem gewünschten Sinne praktisch auswirken sollen, müssen, wie im Falle der Komplexbildung, mindestens einige Zehnerpotenzen betragen!

f) Puffersubstanzen. Eine wichtige Voraussetzung zur Erzielung guter Nickelüberzüge ist die Einhaltung des richtigen Säuregrades im Bade. Sowohl ein Überschuß als auch ein Mangel an Säure kann die Arbeitsweise eines Nickelbades empfindlich stören. Nun bewegt sich aber der zweckmäßigste Säuregrad der üblichen Nickelbäder in sehr engen Grenzen, nämlich zwischen ca. 0,01 und 0,001 mg Wasserstoffionen im Liter Bad.

Es leuchtet sofort ein, daß ein so geringer Säuregehalt sehr wenig beständig ist und schon dem geringsten „Stoß“ eines Säureverbrauchs (z. B. durch Wasserstoffabscheidung an der Kathode) oder einer Säurebildung (z. B. durch Sauerstoffabscheidung an der Anode) erliegen wird. Solche „Stöße“ aber treten in einem arbeitenden Nickelbad dauernd auf. Im Interesse gleichmäßiger Niederschläge ist es deshalb unbedingt nötig, dem Bad eine Substanz zuzusetzen, welche in der Lage ist, diese Stöße fortlaufend aufzufangen. Solche Substanzen werden als „Puffer“ bezeichnet; sie stabilisieren den gewünschten Säuregrad, indem sie Säureüberschüsse auffangen und Säuremangel durch Nachlieferung von Wasserstoffionen ausgleichen.

Als Puffersubstanzen werden schwache Säuren oder Salze dieser Säuren verwendet, wobei für Nickelbäder hauptsächlich Borsäure in Frage kommt. Seltener bedient man sich in der Praxis der Pufferwirkung der Citronensäure, Essigsäure, Benzoesäure und Äthylschwefelsäure. Auf jeden Fall achte man bei der Wahl der Puffersubstanz darauf, daß der Zusatz in dem vorgesehenen Säureintervall auch tatsächlich wirkt! Es hat z. B. keinen Zweck, die Pufferung von Bädern, welche mit niedriger p_{H} -Zahl, z. B. 3,8 oder 2,6 arbeiten, mit Borsäure erreichen zu wollen, deren

¹⁾ Z. Elektrochem. 31 (1925) S. 655/8.

²⁾ Metal Ind., Lond. 46 (1935) S. 489.

Pufferwirkung bereits bei 4,5 p_H aufhört; ein Fehler, der bereits namhaften Fachleuten unterlaufen ist, wie ein Blick in das Fachschrifttum lehrt. Über die Bedeutung des p_H -Wertes für Nickelbäder wird später ausführlich gesprochen¹⁾. Die Dissoziationskonstante der Borsäure $H_3BO_3 \rightleftharpoons H + H_2BO_3$ ist $17 \cdot 10^{-10}$.

g) Porenverhüter. In den mit 5–10 kg Salz auf 100 Liter Flüssigkeit angesetzten Nickelbädern der ersten Entwicklungszeit war die heute so gefürchtete Porenbildung kaum bekannt. Erst mit Einführung der Hochleistungsbäder ist die Porenverhütung ein Problem geworden, welches ebenso praktisch wichtig, wie technisch schwierig zu meistern ist. Näheres über die Nickelporen und ihre Bekämpfung ist in einem besonderen Kapitel gesagt²⁾. In diesem Zusammenhang mag lediglich erwähnt werden, daß man heute bereits präparierten Salzen oder neuangesetzten Bädern Porenverhütungsmittel zusetzt. Diese Mittel gegen Porenbildung sind entweder Oxydationsmittel, wie Natriumperborat oder Ammoniumpersulfat, oder Benetzungsmittel organischer Herkunft, welche die Oberflächenspannung des Bades senken.

h) Sonderzusätze. Wenn man über die übliche Leistung normaler Nickelbäder noch besondere Eigenschaften des Niederschlages wünscht, so kann man diese durch Spezialzusätze erreichen, z. B. Glanzzusätze³⁾, wie Fremdmetalle und organische Salze, oder Härtezusätze, wie z. B. Kobalt⁴⁾. In USA. gibt man für diesen Zweck auch Vanadiumchlorid zu. Fluoridzusätze machen den Niederschlag härter⁵⁾, verschlechtern aber die Anodenlöslichkeit; deshalb sind Ammonsalze als Härtezusatz besser geeignet.

B. Einfache Nickelbäder.

1. Allgemeines.

Unter einfachen Nickelbädern versteht man im allgemeinen jene Bäder, welche etwa 100 g/l Salz bzw. 10–15 g/l Nickel enthalten und bei Zimmertemperatur von 18–22° benutzt werden. Vor dem Jahre 1920 hat man fast ausschließlich Badzusammensetzungen der genannten Art in der Praxis verwendet. In diese Reihe gehören vor allem die Bäder auf Nickelammonsulfat- oder -citratgrundlage.

In allen Fällen, wo es sich darum handelt, eine billige Vernicklung für geringe Ansprüche oder für stark im Preis gedrückte Massenartikel durchzuführen, wird man sich dieser einfachen und zuverlässigen Bäder mit Vorteil bedienen.

2. Badrezepte.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der bereits früher vom Verfasser vorgeschlagenen Bäder, vermehrt um einige weitere im Fachschrifttum angegebene Rezepte.

- | | |
|--------|--|
| Bad I | stellt die älteste und einfachste Zusammensetzung eines Nickelbades dar. Als Puffer wirkt das Ammoniumsulfat des Doppelsalzes. Das Rezept ist insofern bemerkenswert, als hier sämtliche auf S. 425/6 angeführten Funktionen von einem Salz versehen werden. Der harte, polierfähige Niederschlag hat in der ersten Entwicklungszeit zur Vernicklung von Fahrradteilen genügt. |
| Bad II | eignet sich wegen seiner guten Leitfähigkeit und Streukraft vor allem für stark profilierte Teile, d. h. für Teile mit großen Vertiefungen und Hohlräumen, sowie für bündelweise aufgehängte kleine Massenartikel. Auch |

¹⁾ Siehe Abschnitt IV, I „Streufähigkeit, Leitfähigkeit, p_H -Zahl und Stromausbeute“.

²⁾ Siehe Abschnitt V, D „Die Nickelporen und ihre Bekämpfung“.

³⁾ Siehe Abschnitt IV, E „Glanznickelbäder“.

⁴⁾ C. G. FINK u. K. H. LAH: Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 373/85.

⁵⁾ W. BLUM: Trans. Amer. electrochem. Soc. 39 (1921) S. 459/81.

Tabelle.

Salze und Arbeitsbedingungen		Badzusammensetzung						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Nickelvitriol	g/l			40			40	65
Nickelammonsulfat	„	75	50		55	49		
Ammoniumchlorid	„		25			15		
Nickelchlorid	„							10
Natriumcitrat	„			35			38	
Borsäure	„				40	20		30
Badspannung (l = 15 cm) .	V	3,5	2,3	3,6	3,6	2,8		
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l	V	0,37	0,43	0,7	0,52	0,5		
Stromdichte	A/dm ²	0,3	0,5	0,27	0,3	0,2	0,2	
Spez. Gewicht	° Bé	6,5	5	5,5	5,5	5		
p _H -Zahl		5,6	5,6	5,8-6,0	5,6-6,2	5,6-6,2	5,6-5,8	
Spez. Badwiderstand . . .	Ω · dm	2,46	1,76	5,17	3,39	2,1		
Stromausbeute	%	91,5	95,5	90	92,5	89,5		
Schichtstärke	μ/h	3,4	5,9	3	3,4	5,5		
Anodenart		Guß	Guß	Walz	Guß	Guß		
Verhältnis der Anodenfläche zur Warenfläche		3/4 : 1	1/2 : 1	2 : 1	1/2 : 1	1/2 : 1		

für die Vernicklung von Stereotypieplatten ist dieses Bad geeignet. Bei der Vernicklung von Zink muß man mit einer Stromdichte von 1 A/dm² und einer p_H-Zahl von 6,0 arbeiten.

Bad III Citronensaure Nickelbäder wurden erstmalig von W. PFANHAUSER sen. eingeführt, von welchem auch dieses Rezept stammt. Der Vorteil citronensaurer Bäder liegt in ihrer Unempfindlichkeit gegen Änderungen des p_H-Wertes, sowie in der Bildung halbgänzender, porenfreier Niederschläge. Dieses Bad ist im besonderen zur Vernicklung von Teilen mit scharfen Kanten geeignet, wie z. B. Säbel, Messer, Scheren, chirurgische Instrumente, Brillengestelle, Nadeln usw., und liefert auf Eisen, Stahl, Messing und Kupfer gleich gute Niederschläge.

Bad IV liefert infolge seines hohen Borsäuregehaltes silberweiße harte Niederschläge, welche allerdings, in starken Schichten aufgetragen, zum Abblättern neigen.

Bad V eignet sich für Zinn-, Blei- und Britanniawaren, z. B. Siphonköpfe, chirurgische Apparate aus Weichmetall u. ä.

Bad VI soll bei einer Einhängszeit von 430 Stunden Niederschläge von 1 mm Stärke liefern.

Bad VII welches ammoniumfrei und mit Borsäure präpariert ist, gibt besonders helle Niederschläge.

Die nachfolgende Tabelle faßt die Rezepte einer Anzahl einfacher Nickelbäder zusammen, die ELSSNER¹⁾ aus dem Fachschrifttum zusammengetragen hat.

Grundsätzlich kann man über die Eigenschaften ammoniumhaltiger oder citrat-haltiger Nickelbäder noch folgendes sagen:

Bäder auf Nickelammonsulfat-Grundlage sind gegen Verunreinigungen unempfindlicher als einfache Nickelsulfatbäder.

¹⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 214.

Salze	I	II	III	IV	V	VI
Nickelsulfat g/l	—	20	70	100	100	105
Nickelammonsulfat „	49	50	—	—	50	—
Ammonchlorid „	15	0,5	0,8	—	—	15
Nickelchlorid „	—	—	—	—	—	15
Natriumsulfat „	—	—	—	100	—	—
Magnesiumsulfat „	—	—	2,4	—	—	—
Natriumchlorid „	—	—	—	10	10	—
Borsäure „	20	2,5	3	15	15	15

Citronensäure macht Nickelniederschläge weiß und blank. Ihr Nachteil liegt darin, daß sie während des Arbeitens langsam abgebaut wird, wobei die Abbauprodukte den Niederschlag brüchig machen. Dieses ist besonders dann der Fall, wenn immer erneut Citronensäure bzw. citronensaure Salze zugesetzt werden. Deshalb verbrauchen sich citronensaure Bäder nach einer gewissen Zeit und können dann nur durch beträchtliche Zusätze von Nickelvítriol regeneriert werden. Die günstige Wirkung der Citrationen beruht auf der komplexen Bindung des Eisens in Nickelbädern. Aus älteren citrathaltigen Nickelbädern erhält man Niederschläge von gelblicher Farbe, welche wahrscheinlich durch mitabgeschiedene Kohlenstoffspuren hervorgerufen wird.

3. Präparierte Vernicklungssalze.

Soll man präparierte Salze kaufen? Im letzten Absatz ist eine ganze Reihe von Nickelbadrezepten angeführt worden. In diesem Zusammenhang stellt sich die grundsätzliche Frage, ob es für den Verbraucher zweckmäßiger und wirtschaftlicher ist, seine Bäder auf Grund irgendwelcher Rezepte selbst anzusetzen, oder ob es sich empfiehlt, fertig präparierte Nickelsalze zu kaufen. Da präparierte Vernicklungssalze naturgemäß stets etwas teurer sein werden als die Summe ihrer einzelnen Bestandteile, scheint die wirtschaftliche Überlegung zunächst für den Selbstansatz der Bäder zu sprechen. Dem scheinbaren wirtschaftlichen Vorteil stehen indessen folgende Nachteile gegenüber:

- Die im Fachschrifttum veröffentlichten Badrezepte stellen ebenso wie auf zahlreichen anderen technischen Sondergebieten nicht das Ergebnis der allerletzten Entwicklung dar, sondern spiegeln im allgemeinen einen Entwicklungszustand wider, der im günstigsten Fall um 3–5 Jahre zurückliegt; denn das Ergebnis seiner letzten Forschungen wird aus naheliegenden Gründen niemand preisgeben. Selbst in Patentschriften wird erfahrungsgemäß in den meisten Fällen gerade das nicht gesagt, worauf es ankommt. Wer also seine Bäder selbst ansetzt, wird zwangsläufig weniger neuzeitlich arbeiten als der Käufer präparierter Salze.
- Wer nicht über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet des Präparierens von Salzen verfügt, ist nicht in der Lage zu beurteilen, ob der Reinheitsgrad der einzelnen Salze für den in Frage kommenden Zweck ausreicht. Die Verwendung chemisch reiner Salze aber kommt für den Ansatz galvanischer Bäder aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage. Beim Selbstansetzen besteht also die Gefahr, daß das ganze Bad durch die Verwendung ungenügend reiner Salze unbrauchbar ist und verworfen werden muß. Diesbezügliche Erfahrungen werden meist erst gemacht, wenn es zu spät ist.
- Manche Galvaniseure und Fachleute, die von ihrem eigenen Wissen und Können eine sehr hohe Meinung haben, besitzen auf dem Gebiet des Ansetzens von Bädern in vielen Fällen zu wenig Erfahrung, bzw. zu wenig chemische Kenntnisse.

- d) Hinsichtlich der Regenerierung selbst angesetzter Bäder wird heute in der Praxis meist noch sehr unwirtschaftlich gearbeitet. Wer aber präparierte Salze gekauft hat, kann sich durch die Fachfirma jederzeit über die wirtschaftlichste Regenerierungsmöglichkeit kostenlos beraten lassen.

Zusammengefaßt: Der Käufer präparierter Salze wird bei Berücksichtigung aller vorgebrachten Gesichtspunkte in den meisten Fällen wirtschaftlicher arbeiten als jener, der seine Bäder selbst ansetzt.

C. Schnellnickelbäder.

1. Allgemeines.

Unter Schnellnickelbädern oder Hochleistungsnickelbädern versteht man im allgemeinen jene Elektrolyte, welche 200–400 g/l präpariertes Nickelsalz bzw. 30 bis 50 g/l Nickel enthalten und bei Temperaturen von 30–45° benutzt werden. Natürlich kann man in diesen Bädern auch bei Zimmertemperatur arbeiten, doch erhält man dann oft porige Niederschläge und kann auch die bei den vorgeschriebenen höheren Temperaturen möglichen Stromdichten nicht anwenden. Fast in allen Fällen werden die Bäder dieser Gruppe ohne Nickelammonsulfat angesetzt, dessen relativ schwere Löslichkeit Nickelgehalte von 30–50 g/l nicht gestattet.

Die Schnellnickelbäder verdanken ihre rasche Entwicklung und Verbreitung dem technischen und wirtschaftlichen Bedürfnis der Abscheidung starker Niederschläge in möglichst kurzer Zeit, wodurch Zeit und Raum einerseits und Anlagekapital andererseits gespart werden. Die vielfache Leistung neuzeitlicher Schnellvernicklungsbäder gegenüber den früher ausschließlich verwendeten einfachen Nickelbädern ist durch die Erfüllung folgender elektrochemisch bedingter Voraussetzungen erreicht worden, nämlich durch

1. hohen Metallgehalt im Bade,
2. gesteigerte Badtemperatur,
3. guten Austausch der Lösungsschicht in der Umgebung der Ware.

Diese drei Arbeitsfaktoren ermöglichen die Anwendung hoher Stromdichten und damit die Erzielung starker Niederschlagsschichten, welche nach den Feststellungen, die bereits C. T. THOMAS und W. BLUM im Jahre 1924/25 getroffen haben, die wichtigste Voraussetzung für die Gewährleistung der Rostsicherheit sind. Diese Forscher haben auch die heute allgemein bekannte Tatsache entdeckt, das rost-sichere Niederschläge mindestens 0,025 mm (25 μ) stark sein müssen.

Erst durch die Einführung der Schnellvernicklung war man industriell und wirtschaftlich in der Lage, von den ruhenden Bädern zu Wanderbädern oder Halbautomaten und schließlich zu vollautomatischen Vernicklungsanlagen überzugehen. Ist man imstande, eine Nickelschicht von bestimmter Dicke in kürzerer Zeit entstehen zu lassen, so kann das Durchlaufen der Gegenstände durch ein Wanderbad mit entsprechend gesteigerter Geschwindigkeit vonstatten gehen, oder die Bäder werden entsprechend kürzer, die ganze Apparatur nimmt weniger Raum ein, und als Endresultat kann man auf einem gegebenen Raum eine Anlage unterbringen, in der man ein Maximum an Produktion erreicht.

Schnellnickelbäder erfordern aber größere Aufmerksamkeit während des Betriebes und peinliche Einhaltung aller notwendigen Arbeitsbedingungen. Vor allem muß man reine Nickelanoden verwenden, denn mit Kupfer verunreinigte Nickelanoden können die Bäder bei der in solchen Betrieben herrschenden rascheren Auflösung sehr schnell verderben: 0,25 % Kupfer im Bade ist bereits für eine gute Vernicklung schädlich, ebenso ein Eisengehalt von über 1 %. Man muß also sehr darauf achten, daß keine fremden Metalle, sei es von den Anoden, sei es durch Auflösen

hineingefallener Gegenstände, in das Bad gelangen. Öfteres Reinigen der Bäder ist Grundbedingung für ein ungestörtes Arbeiten. Anodenschlämme in Form abfallender Nickelkristalle wirken sich bei den höheren Stromdichten sehr unangenehm in der Weise aus, daß solche metallischen Schlämme, wenn sie aufgerührt werden, in den sich rasch bildenden Nickelniederschlag einwachsen und dadurch rauhe, schwer oder gar nicht mehr polierbare Niederschläge verursachen. Man wickelt daher die Nickelanoden in Pergamentpapier oder gut ausgekochtes Nesseltuch oder Wollflanell ein, wodurch der Badwiderstand bei erwärmten Bädern so gut wie gar nicht erhöht wird. Vielfach verwendet man besondere Klär- und Reinigungsgruben, in welche man die Bäder zwecks Reinigung ablaufen läßt, um sie dort der Reinigung durch Abkochen (um Eisen, Kupfer und andere metallische Verunreinigungen zu entfernen) zu unterwerfen. Eine Dauerfiltration bei gleichzeitiger Badbewegung muß für fortgesetztes Entfernen fester Bestandteile, wie ausgefallter basischer Nickel- oder Eisensalze, sorgen.

Als einer der wichtigsten Vorkämpfer der neuzeitlichen Schnellvernicklungspraxis ist unstreitig der Amerikaner O. P. WATTS¹⁾ anzusprechen, der bereits im Jahre 1916 eine Badzusammensetzung veröffentlichte, welche unter dem Namen „Wattsches Nickelbad“ in der Fachwelt bekannt geworden ist, nämlich:

Nickelvitriol	240 g/l
Chlornickel	20 g/l
Borsäure	20 g/l

Mit diesem Bade gelang es WATTS bereits im Jahre 1916, bei der für die damalige Zeit unerhörten Stromdichte von 30 A/dm² gute und festhaftende Niederschläge zu erzielen; sogar bei 95 A/dm² konnte in 1 Minute ein zusammenhängender Niederschlag erhalten werden. In technischem Maßstabe gelang es, in diesem Bade mit Stromdichten von 5–10 A/dm² zu arbeiten.

2. Bad-Rezepte.

Nachfolgende Rezepte von Schnellnickelbädern, die im Fachschrifttum veröffentlicht wurden, geben eine gute Übersicht über die typischen Vertreter dieser Badgattung.

- Bad I wurde von E. RICHARDS angegeben; Glanzbildung kann man in diesem Elektrolyten durch Zugabe von 0,1 g/l Cadmiumchlorid erhalten.
- Bad II hat SCHULTE vorgeschlagen. Verfasser hat dieses Bad nachgeprüft und gefunden, daß es für normale Vernicklungszwecke zu harte Niederschläge liefert, für die Galvanoplastik jedoch gut anwendbar ist.
- Bad III wurde seinerzeit in einer amerikanischen Kraftwagenfabrik verwendet. Dieses Bad gestattet Stromdichten von 0,5–10 A/dm² und ermöglicht die Erreichung der bekannten kritischen Niederschlagsstärke von 25 μ bei 5 A/dm² in weniger als $\frac{1}{2}$ Stunde.
- Bad IV wurde von SCHLÖTTER empfohlen.
- Bad V ist ein Literatur-Rezept ohne Namensangabe.
- Bad VI wurde von M. BALLAY²⁾ in Weiterentwicklung der amerikanischen Schnellnickelbäder vorgeschlagen. Das Bad muß bewegt werden.
- Bad VII wurde zur Walzenvernicklung empfohlen.
- Bad VIII enthält ein Tartrat zur komplexen Bindung gelöster Eisenverunreinigungen im Bade (WURSTENBERGER³⁾).

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 29 (1916) S. 395/403.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 91/108.

³⁾ DRP. 568471 vom 5. 3. 1932; E. P. 395979; F. P. 751330.

Salz u. Arbeits- bedingungen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Nickelvitriol g/l	245	170	220	340	150	450	250	200	530	375
Chlornickel „	30		21		75	30	30		82	37
Nickelammon- sulfat „		14								
Magnesium- sulfat „				200				100		
Magnesium- chlorid „				17						
Natriumsulfat „		85								
Borsäure „	16		21	21	22	20	15	20	41	30
Essigsäure „		22								
Nickelnitrat „						0,2				
Kaliumnatrium- tartrat „								20		
pH-Zahl			5,8			4,5-5,5	5,3			2,0-5,3
Stromdichte A/dm ²			6		3	10				7-11
Temperatur °C			38		50	50	40		66	

Bad IX wurde von J. G. STERLING¹⁾ empfohlen. Das Bad soll in 11 Minuten korrosionsbeständige Niederschläge liefern, muß aber laufend überwacht werden.

Bad X wurde von P. AMUNDSEN²⁾ zur Vernicklung mit hohen Stromdichten vorgeschlagen. Es liefert bei entsprechender Bewegung des Bades in 18 Minuten einen brauchbaren Niederschlag von 25 μ Stärke.

AMUNDSEN hebt auf Grund seiner praktischen Erfahrungen die besondere Wichtigkeit der Wahl geeignet konstruierter Einhängestelle beim Arbeiten mit hohen Stromdichten hervor. Insbesondere ist darauf zu achten, daß jene Partien, welche normalerweise hohe Stromdichten erhalten, abgeschirmt werden, damit sie nicht verbrennen. Oft gelingt es, die Warenteile so anzuordnen, daß sie sich gegenseitig abschirmen. Der pH-Wert wird zweckmäßigerweise niedriger als sonst gehalten. Außerdem empfiehlt es sich, höhere Temperaturen, höhere Nickel-salzkonzentration und bessere Badbewegung vorzusehen. Geringe Zusätze von Ammoniumsalzen können die Bildung basischer Nickelsalze verhindern und damit auch die Gefahr des Anbrennens der Kanten verringern.

Beim Arbeiten mit hohen Stromdichten ist weiter darauf zu achten, daß die Strombelastung des Bades in A/l nicht zu hoch ist. Bei Anwendung hoher Stromdichten sollte 1 Liter Bad mit höchstens 0,7 A belastet werden, während die normale Belastung 2 A/l beträgt. Bei Wahl der richtigen Einhängestelle und bei regelmäßiger Badkontrolle arbeitet das Bad X bei niedriger pH-Zahl ausgezeichnet.

Ein Elektrolyt besonderer Art wird durch das A. P. 1761948³⁾ geschützt. Dieses Bad enthält 200 g/l Nickelacetat und 15 g/l Kochsalz und wird mit Essigsäure angesäuert. Bei Temperaturen von 60-70° gestattet es Stromdichten bis 10 A/dm².

¹⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 26 (1939) S. 271/4.

²⁾ Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 118.

³⁾ Vom 3. 6. 1930; General Motors Research Corp.

3. Präparierte Nickelsalze.

Diesbezüglich wird auf die grundsätzlichen Betrachtungen über präparierte Nickelsalze auf Seite 431 verwiesen. Häufig ist die irrtümliche Meinung verbreitet, daß der Wert eines Nickelsalzes vornehmlich durch den Metallgehalt bestimmt wird. Bei Nickelsalzen ist jedoch der Metallgehalt bei weitem nicht so wichtig, wie bei präparierten Kupfer-, Messing- und Zinksalzen; andernfalls müßte rohes Nickelvitriol mit einem Metallgehalt von ca. 21 % am wertvollsten sein. Es muß vielmehr betont werden, daß der Wert eines Nickelsalzes durch seine sachgemäße Präparation, sowie durch den Gehalt an hochwertigen Leit- und Zusatzsalzen bestimmt wird.

Diese Salze bewirken, daß der Niederschlag in dichter, feinkörniger und festhaftender Form abgeschieden wird, das Bad gut streut, und die Anoden richtig in Lösung gehen. Auf diese Eigenschaften kommt es letzten Endes bei Nickelsalzen an und nicht auf den prozentualen Metallgehalt. Richtig präparierte und gut gepflegte Nickelbäder sind nahezu unbegrenzt verwendungsfähig. Es sind Fälle aus der Praxis bekannt, wo LPW-Nickelbäder 15 Jahre und länger im Gebrauch gewesen sind.

D. Nickelbäder für Massen-Galvanisierung.

Für Trommel- und Glocken-Vernicklung werden im allgemeinen Bäder nach Art und Konzentration der Schnell-Nickelbäder verwendet, die folgende Eigenschaften besitzen sollen:

1. Gute Streufähigkeit, damit auch profiliertere Kleinteile an allen Stellen ihrer Oberfläche gedeckt werden.
2. Hohe Stromausbeute und gute Arbeitsweise bei niedrigen Stromdichten, weil jede Massengalvanisierung vorwiegend ein Arbeiten mit niedrigen Stromdichten ist.
3. Breites Arbeitsintervall hinsichtlich der Stromdichte, weil jene Kleinteile, welche sich eben auf der Oberfläche der Trommel befinden, kurze Zeit von starken Stromstößen getroffen werden und hierbei „anbrennen“ können.
4. Nicht zu hohe Leitfähigkeit, da die Zusammensetzung des Bades in erster Linie durch die Forderung bestimmt wird, daß die Ware blank aus der Trommel herauskommt; also niedriger Chloridgehalt.

Gute Streufähigkeit erhält man durch Einstellung des p_H -Wertes auf 5,8 bis 6,2. Hohe Stromausbeuten gewährleistet ein hoher Metallgehalt. Nickelbäder für Massengalvanisierung sollten im Interesse einer guten Arbeitsweise ein spezifisches Gewicht von 15–16° Bé haben. Über 20° Bé soll man nicht gehen, weil sonst die Streufähigkeit des Bades und schließlich auch der korrosionsschützende Wert des Niederschlages nachläßt. Sehr wichtig ist für Trommelbäder ein bestimmter Mindestgehalt an „Keimbildnern“.

Manche Betriebe erzeugen durch regelmäßigen Zusatz kleinster Mengen von Cadmiumchloridlösung auf ihren Warenteilen einen schönen Glanz. Allerdings muß man bei dieser Arbeitsweise den p_H -Wert auf 5,1–5,2 einstellen, damit sich der Glanz voll auswirken kann; diese Maßnahme jedoch geht etwas auf Kosten der Streufähigkeit. Auf jeden Fall erfordert das Arbeiten mit Cadmiumchloridzusätzen Übung und Vorsicht, weil man hierbei des Guten leicht zu viel tun kann, wodurch das Bad völlig umschlägt und spröde, mißfarbige Niederschläge liefert.

Als günstig sollen sich in Nickelbädern für Massengalvanisierung Zusätze von Fluoriden erwiesen haben.

Nach dem Vernickeln und Spülen soll die Ware in Weinsteinlösung oder mit Kalkmilch behandelt werden, da Trommel- und Glockenvernicklungsbäder meist

einen höheren Eisengehalt aufweisen als ruhende Bäder. Dadurch wird das Eisen gebunden und die Bildung eines gelben Schleiers auf der Ware ausgeschaltet. Wichtig ist hierbei, daß das verwendete Spülwasser selbst eisenfrei ist oder durch gute Belüftung vom Eisen befreit wird. Zum Trocknen sollen harzfreie Sägespäne verwendet werden.

Eine interessante Arbeit auf dem Gebiete der Trommelvernicklung führte A. HIRSCH¹⁾ durch, indem er die kathodische Stromausbeute bei fünf verschiedenen Trommelverfahren untersuchte. Zur Anwendung kam dabei ein Bad folgender Zusammensetzung:

Nickelvitriol . . .	.72 g/l
Chornickel . . .	.25 g/l
Borsäure . . .	.30 g/l
p _H -Wert . . .	6,5
Temperatur . . .	.49°

Als Anoden wurden 99proz. depolarisierte Reinnickelanoden verwendet. Die Haftfestigkeit der Niederschläge wurde durch Kugelpolieren geprüft, d. h. bei geringer Haftfestigkeit wurde der Niederschlag durch das Kugelpolieren abgelöst. Die Versuche ergaben, daß schlechte Kontaktwirkung die Haftfestigkeit beeinträchtigt; diese Erscheinung ist so zu erklären, daß bei mangelhafter Kontaktgebung die Arbeitsstromdichte entsprechend gering ist. Bei Stromdichten unter 0,1 A/dm² jedoch (wobei eine Stromausbeute von 31,5 % beobachtet wird) ist die Haftfestigkeit von Nickelniederschlägen mäßig. Schlechte Kontakte treten auch dann auf, wenn die zu vernickelnden Teile infolge ungünstiger Formgebung nur einen geringen Berührungskontakt miteinander besitzen. Ein Beitrag zum Thema Konstruktion und Galvanisierung!

Neuere amerikanische Vorschriften fordern für Schrauben und andere kleine Massenartikel Niederschläge von mindestens 0,5–1 g/dm² Nickel. E. ARMSTRONG²⁾ empfiehlt hierfür die Verwendung kleiner Trommeln und eine genaue Überwachung des Bades.

E. Glanznickelbäder.

1. Einleitung.

Unter normalen Arbeitsbedingungen fallen Nickelniederschläge von einiger Stärke matt aus. Es war deshalb immer schon üblich, elektrolytisch niedergeschlagenes Nickel durch Polieren auf Glanz zu bringen. Da die Polierarbeit aber Zeit und Geld kostet und den Niederschlag außerdem noch schwächt, hat man sich schon seit vielen Jahren bemüht, Nickel hochglänzend abzuscheiden.

2. Das Wesen des metallischen Glanzes.

Über das Wesen des metallischen Glanzes ist nicht nur von Physikern und Technikern, sondern auch von Psychologen viel gearbeitet und geschrieben worden. Eine Klärung der obwaltenden Verhältnisse scheint erst in der allerletzten Zeit gelungen zu sein³⁾. Hiernach stehen die physikalische optische Eigenschaft „Spiegelreflektivität“ und die psychophysische Größe „Glanzeindruck“ in keiner einfachen und eindeutigen Beziehung zueinander. Glanz ist eine psychophysische Eigenschaft, welche nur zum Teil durch die Spiegelreflektivität bestimmt wird. In erster Annäherung kann man den Glanz als „das Fehlen der Mattheit“ definieren.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 485/7.

²⁾ Machinist 82 (1938) S. 596/7.

³⁾ R. SPRINGER: Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 3/13.

3. Die mikrostrukturellen Voraussetzungen des Glanzeindrucks.

Vor der Behandlung des eigentlichen Themas mag es zweckmäßig sein, sich zunächst Klarheit darüber zu verschaffen, welche mikrostrukturellen Voraussetzungen gegeben sein müssen, damit ein Glanzeindruck überhaupt zustande kommt. Bei feinkristallinen Gebilden sind grundsätzlich zwei Wege möglich:

1. Die Mikrokristalle des Niederschlages sind so angeordnet und ausgerichtet, daß eine ihrer spiegelnden Flächen in der Ebene der Oberfläche des Gegenstandes liegt, mit anderen Worten: die zahlreichen kleinen Kristallflächen setzen sich zur glänzenden Ebene der Metalloberfläche zusammen. Die manchmal geäußerte Ansicht¹⁾, daß dieser Weg für die Galvanotechnik gangbar sei, ist irrig: wir haben bis heute noch nicht die Möglichkeit, eine solche Ausrichtung durch die Wahl der Badzusammensetzung, der Temperatur und der Stromdichte oder durch die Anwendung bestimmter Zusätze willkürlich hervorzurufen.
2. Die Größe des Kristallkorns liegt unterhalb der Größe der kleinsten Lichtwellenlänge.

Wenn diese Voraussetzung gegeben ist, kann eine diffuse (zerstreute) Verteilung des auffallenden Lichtes, welche letzten Endes den Eindruck der Mattheit hervorruft, nicht auftreten. Der Eindruck „matt“ kommt ja nur dadurch zustande, daß das auffallende Licht nicht nach bestimmten Richtungen reflektiert, sondern an den ganz regellos gelagerten Flächen von Mikrokristallen oder Körnern nach allen nur möglichen Richtungen zerstreut wird. Eine solche diffuse (zerstreute) Verteilung ist aber nicht mehr möglich, wenn das Einzelkriställchen kleiner ist als die kleinste Lichtwellenlänge. Das auffallende Licht findet dann gleichsam eine kontinuierliche glatte spiegelreflektierende Fläche, d. h. eine glänzende Fläche vor. Darauf beruht letzten Endes auch die Glanzwirkung, welche wir auf dem Wege des Polierens erreichen: wir tragen die Spitzen und Kanten und schiefgelagerten Flächen der kleinen Kristalle auf mechanischem Wege ab, so daß schließlich alle Mikroflächen der Kriställchen in der gleichen Ebene, d. h. in der Ebene der Oberfläche des Gegenstandes liegen. Praktisch gesehen, werden alle Bemühungen, Glanzmetallüberzüge auf elektrolytischem Wege zu erzeugen, dahin gehen müssen, das Kristallkorn des Niederschlages unter die Größe der kleinsten Lichtwellenlänge herabzudrücken.

Im Sinne dieser bereits im Jahre 1937 veröffentlichten grundsätzlichen Betrachtung²⁾ wurde von A. W. HOTHERSALL und G. E. GARDAM³⁾ im Jahre 1939 in einer beachtenswerten Arbeit festgestellt, daß galvanische Niederschläge umso glänzender ausfallen, je kleiner das Korn ist, bis schließlich bei hochglänzenden Niederschlägen das Korn überhaupt verschwindet.

4. Unerwünschte Glanzvernicklung.

Die Tatsache, daß Nickelbäder, die mit Fremdstoffen verunreinigt sind, glänzende Niederschläge liefern, ist dem praktischen Galvaniseur schon lange bekannt. Insbesondere tritt Glanzbildung bei Gegenwart von organischen Stoffen auf. Organische Substanzen gelangen hauptsächlich in das Bad, wenn man in nicht-ausgebleiten Holzwannen arbeitet. Im Laufe der Zeit werden Ligninsubstanzen aus der Wannenwand herausgelaugt und verursachen die unerwünschte Erscheinung. (Besonders rasch tritt eine solche Verunreinigung bei erwärmten Bädern ein;

¹⁾ M. SCHLÖTTER nach K. ALTMANNBERGER: Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. 45 (1935) S. 165/6.

²⁾ R. SPRINGER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 49/51.

³⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 127/40.

daher die Vorschrift, daß Nickelbäder in Holzwannen nicht erwärmt werden dürfen). Die erwähnten organischen Verunreinigungen, welche die Bildung glänzender, oft sogar hochglänzender Nickelniederschläge bewirken, sind unerwünscht, weil der Niederschlag meist spröde ausfällt und schon bei geringer mechanischer Beanspruchung vom Grundmetall abblättert. Ein solcher lose haftender Überzug ist naturgemäß auch dann kein Korrosionsschutz, wenn er das Grundmetall noch bedeckt; deshalb muß man versuchen, die störenden Stoffe in irgendeiner Weise zu entfernen. In der Praxis hilft man sich meistens dadurch, daß man die verunreinigten Bäder mit geeigneten Oxydationsmitteln, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat oder Ammonpersulfat abkocht. Mit Ausnahme der citronensauren Bäder gelingt es stets, diese aus dem Holz ausgelaugten, leicht oxydierbaren Substanzen zu zerstören.

Zusammengefaßt: Die Anwesenheit zahlreicher organischer Stoffe — insbesondere Ligninsubstanzen — ist in Nickelbädern durchaus unerwünscht und als wirksame Grundlage für Glanznickelbäder nicht geeignet.

5. Glanznickel durch Abscheidung dünner Niederschläge.

Jedem Praktiker ist bekannt, daß man auf hochglanzpoliertem Grundmaterial auch aus gewöhnlichen Nickelbädern glänzende Niederschläge abscheiden kann, sofern die Teile nur ganz kurz, höchstens 7 Minuten lang, mit 0,5 A/dm² vernickelt werden, was einer Schichtstärke von etwa 0,75 μ entspricht.

Sogar bei einer Einhängszeit von 10–15 Minuten ist es oft möglich, mit einer Stromdichte von 0,3–0,5 A/dm² Niederschläge von leidlich gutem Glanz zu erhalten; legt man allerdings Wert auf einwandfreien Hochglanz, so ist ein leichtes Nachschwabbeln nicht zu umgehen.

6. Citronensaure Glanznickelbäder und ältere organische Zusatzbäder.

Vor 1924 wurden zur Erzeugung glänzender Niederschläge in erster Linie citronensaure Nickelbäder verwendet. Citronensaure Salze verfeinern das Kristallkorn und lassen auf diese Weise einen brauchbaren Glanz erreichen. Allerdings haben diese Bäder den Fehler, daß die Erzeugung starker Glanznickelniederschläge darin nicht möglich ist; ein normales citronensaures Glanznickelbad arbeitet mit 0,2 bis höchstens 0,3 A/dm². Versucht man durch Zugabe von Chloriden die Leitfähigkeit solcher Elektrolyte zu erhöhen, so läßt die Glanzwirkung sofort nach; den citronensauren Glanznickelbädern sind also von der Auflagstärke her Grenzen gesetzt.

Im Jahre 1905 wurde ein deutsches Reichspatent auf die Verwendung von Nickeläthylsulfat als Grundlage für Glanzvernicklung erteilt, doch nahm man diese Arbeitsweise in anderen Ländern nicht an. Später erhielt MARINO ein Patent, welches die Zugabe von 15–50 % Glycerin zu Nickelbädern zur Erzeugung glänzender Niederschläge schützt; doch äußerte schon LANGBEIN Zweifel über den Wert dieses Bades.

Schon lange ist es bekannt, daß sehr kleine Kolloidmengen in Nickelbädern die Bildung glänzender, aber brüchiger Niederschläge begünstigen; u. a. sind Gummitragant und Gummiarabicum für diesen Zweck verwendet worden. Über weitere Versuche mit kolloidalen Glanzzusätzen hat L. E. STOUT¹⁾ berichtet.

M. BALLAY²⁾ hat den Einfluß mineralischer und organischer Kolloide auf die Entstehung glänzender Nickelniederschläge eingehend untersucht: Organische Kolloide, wie Amidon, Dextrin, Gummiarabicum, Agar-Agar, Gelatine, Eialbumin oder Kasein, führen zu glänzenden Vernicklungen bei verschiedenen Stromdichten.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 722/3.

²⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 199 (1934) S. 60/2.

Das charakteristische Verhalten der verschiedenen Kolloidzusätze und ihre praktische Anwendbarkeit werden in dieser Arbeit näher behandelt.

Über die genannten Stoffe hinaus sind noch Milchsäure, Malonsäure, Glykol und andere mehrwertige Alkohole als Glanzzusatz in Nickelbädern versucht worden.

7. Glanzvernicklung durch Zusätze von Cadmium oder Zink.

Gegenüber den ersten citronensauren Glanznickelbädern bedeutete der Versuch, den Glanz durch Zugabe von Cadmiumsalzen zu erzeugen, einen Fortschritt. Die Verwendung von Cadmium als Glanzmittel wurde nach 1910 eingeführt, indem man kleine Cadmiumanoden in das Bad hängte, was anscheinend die Firma ELKINGTON in Birmingham zum ersten Male getan hat. Hierauf beschrieb C. H. PROCTOR¹⁾ ein Bad, welchem er 0,6 g/l Cadmiumchlorid zusetzte. Bei richtiger Dosierung des Cadmiumsalzzusatzes ist es in der Tat möglich, auch bei etwas stärkeren Niederschlägen recht gute Glanzwirkungen zu erzielen. Leider kommt hier nur ein verhältnismäßig enger Konzentrationsbereich des Cadmiumsalzes in Frage: wird die untere Grenze unterschritten, so hört die Glanzbildung auf; wird die obere Grenze aber überschritten, so werden die Niederschläge spröde und blättern vom Grundmetall ab. Der Besitzer eines solchen Glanzbades muß also durch tägliche, kleine Zusätze dafür Sorge tragen, daß sein Bad nicht zu viel und nicht zu wenig Cadmium enthält. Die Zugabe des Cadmiums erfolgt in verschiedener Weise; zum Teil hilft man sich mit dem Einhängen dünner Cadmiumstäbe als Anoden in das Bad. Diese Methode ist ziemlich unsicher, weil man niemals genau weiß, wieviel Cadmium nun tatsächlich in Lösung geht. Andere Praktiker helfen sich so, daß sie täglich eine bestimmte Menge Cadmiumchlorid- oder Cadmiumsulfatlösung dem Bade zufügen. Diese Methode erscheint zuverlässiger als die erstgenannte und wird besonders bei Trommelnickelbädern verwendet. Auf dem Gebiete der Vernicklung von Fahrradspeichen hat diese Badart bereits vor einer Reihe von Jahren Eingang gefunden, weil das Nachglänzen vernickelter Speichen verhältnismäßig mühsam ist.

Das Cadmium kann als Sulfat oder Chlorid dem Bade zugesetzt werden. N. P. LAPIN und G. P. MATWEJEW²⁾ stellten fest, daß sich ein Bad folgender Zusammensetzung zur Erzeugung glänzender Niederschläge besonders gut eignet:

Nickelsulfat	83 g/l
Borsäure	10 g/l
Natriumsulfat wasserfrei	83 g/l
Chlorammon	14 g/l
Cadmiumsulfat	0,08 g/l
Temperatur	20°
Säuregrad schwachsauer (die p_H -Zahl ist nicht angegeben)	
Stromdichte	0,4–1,5 A/dm ² .

Nach Angaben der Verfasser ist es schwierig, in diesem Bad auch bei größeren Schichtstärken glänzende Niederschläge zu erhalten; außerdem ist im Interesse einer gleichmäßigen Arbeitsweise sorgfältige Kontrolle nötig.

Einen Nachteil allerdings haben solche Bäder, der besonders dann in Erscheinung tritt, wenn man im ruhenden Elektrolyten stark profilierte Teile vernickelt: der Niederschlag in den Vertiefungen, d. h. an Stellen kleinerer Stromdichten, fällt häufig streifig und dunkel aus, was natürlich in zahlreichen Anwendungsfällen sehr unerwünscht ist.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 7 (1915) S. 124; nach L. W. JOHNSON: J. Electrodepositors' techn. Soc. 12 (1936/7) S. 93.

²⁾ Chem. J., Ser. B., J. appl. Chem. 9 (1936) S. 1260/8.

E. RAUB und M. WITTUM¹⁾ haben im gleichen Sinne gefunden, daß das Cadmium in erheblichen Mengen mit abgeschieden wird und die mechanischen Eigenschaften des Nickelniederschlags ungünstig beeinflusst.

Ähnlich wie Cadmium vermag auch das dem Cadmium verwandte Zink Glanzwirkung in Nickelbädern hervorzurufen. Über den Mechanismus der Wirkungsweise solcher Fremdmetallzusätze war man sich lange Zeit im Unklaren. Erst die ausgezeichnete Arbeit von W. R. MEYER und A. PHILLIPS²⁾ hat gezeigt, in welcher Weise geringe Fremdmetallmengen das Kristallwachstum des zur Abscheidung gelangenden Metalls beeinflussen. Nach H. E. HARING³⁾ entsprechen 0,032 g/l Zink der Wirkung von 0,056 g/l Cadmium. Von Zink sind also zur Erzielung der gleichen Wirkung kleinere Zusätze nötig. Allerdings können auch geringe Mengen dieses Metalls bereits das Bad verderben⁴⁾. Trotzdem wurde im letzten Jahrzehnt auf der Grundlage von Zink ein Glanznickelbad entwickelt, welches sich in USA. großer Beliebtheit erfreut und von den bedeutendsten Firmen verwendet wird, nämlich das MCGEAN-Bad. In einem Elektrolyten, welcher 75 g/l Nickel, 25 mg/l Zink und etwas Citronensäure enthält, wird bei 25–30° und 2,5–2,6 p_H mit Stromdichten von 5–7 A/dm² 20 Minuten lang vernickelt. Der Zinkgehalt muß durch laufende Laboratoriumskontrolle scharf überwacht werden, weil sonst viel Ausschuß entsteht. Von Zeit zu Zeit wird dem Bade Zink und Citronensäure zugegeben. Der Nickelüberzug fällt im allgemeinen schön glänzend aus, besitzt aber manchmal matte und rauhe Stellen. Bei zu hoher Stromdichte platzt der Niederschlag ab, so daß der mit diesem Verfahren erzielte Ausschuß verhältnismäßig groß ist.

8. Neuzeitliche Glanznickelbäder.

a) Allgemeines. Wenn man die Zeit von 1920–1930 das Jahrzehnt der Schnellvernicklung nennen kann, so steht die Zeit von 1930–1940 im Zeichen der Glanzvernicklung. Die Entwicklung geht heute dahin, mattarbeitende Nickelbäder in zunehmendem Maße durch Glanznickelbäder zu ersetzen. Möglicherweise wird die Glanzvernicklung in einigen Jahren das Feld so weit beherrschen, daß man nur noch dann mattvernicken wird, wenn matte Niederschläge ausdrücklich gewünscht werden.

Nach ECKELMANN⁵⁾ sollen ein vollkommenes Glanznickelbad und ein vollkommener Glanznickelniederschlag folgende Eigenschaften haben:

Das Bad:

- a) Es muß auch bei fortgesetztem Gebrauch stabil sein,
- b) Weites Arbeitsintervall hinsichtlich p_H-Zahl, Metallgehalt und Temperatur,
- c) Hohe anodische und kathodische Stromdichten,
- d) Glanzwirkung bei den in der Praxis üblichen Stromdichten,
- e) Hohe Streufähigkeit,
- f) Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen organischer oder anorganischer Natur,
- g) Einfachheit der Kontrolle.

Der Niederschlag:

- a) Höchste Glanzwirkung auch bei starken Schichten,
- b) Porenfreiheit,
- c) Hervorragende Haftfestigkeit,
- d) Hohe Korrosionsbeständigkeit,
- e) Gleichförmigkeit, Dichte und Duktilität,

¹⁾ Korrosion u. Metallsch. 15 (1939) S. 127/30.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 377/415.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

⁴⁾ Siehe Abschnitt V, C „Badfehler und Vernicklungsfehler“.

⁵⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 21 (1934) S. 18/28.

- f) Bessere Streufähigkeit des Chrombades,
- g) Unbedenklichkeit von Wasserstoffaufnahme,
- h) Kein Nickelhydroxyd im Kristallgitter.

Organische Glanzzusätze haben oft die Eigenschaft, die Arbeitsweise des Bades bei höheren Stromdichten nachteilig zu beeinflussen, so daß die Kanten schließlich „anbrennen“ und grauschwarz werden. Entscheidend für den Wert eines Glanznickelbades ist deshalb sein Verhalten bei solchen Stromdichten, welche die normale oder vorgeschriebene Arbeitsstromdichte um mindestens 50 % übersteigen. Es gibt Glanznickelbäder auf dem Markt, welche bei niedrigen Stromdichten eine bestechende Glanzwirkung zeigen, bei höheren Stromdichten aber versagen und demzufolge auch in der Praxis über kurz oder lang immer versagt haben. Eine zweite wichtige Forderung, die an Glanznickelbäder gestellt werden muß, ist ein porenfreies Arbeiten, da die meisten organischen Glanzbildner Porenverhütungsmittel oxydierender Art nicht vertragen.

b) **Bäder auf der Grundlage organischer Sulfonsäuren.** Schon in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts wurde gefunden, daß man durch Zugabe von aromatischen sulfonsauren Salzen zu Nickelbädern glänzende Niederschläge erhalten kann. Jedoch befriedigten Niederschläge, welche mit Hilfe dieser Zusätze erzielt wurden, noch recht wenig. Später ging man dann auf komplizierter zusammengesetzte Sulfonsäuren über. Die einschlägigen Fachfirmen haben durch Ausführung systematischer Serienversuche viel Zeit und Mühe für die Auffindung der am besten geeigneten Zusatzsäuren verwendet. So sind die heute in Deutschland handelsüblichen Hochglanznickelbäder der führenden Fachfirmen das Ergebnis einer solchen langwierigen Forscherarbeit. Während in der ersten Zeit Zusätze zur Anwendung kamen, deren Wirksamkeit durch die gleichzeitige Anwesenheit von Magnesiumsalzen gestört wurde, verfügen wir heute über Glanzzusätze, welche jedem beliebigen Nickelbade zugefügt werden können, sofern dieses einwandfrei arbeitet und nicht mit Fremdstoffen verunreinigt ist. Die Glanznickelbäder der Jetztzeit verkörpern demnach das Endglied einer langen Entwicklung. Wir sind heute in der Lage, auch in den größeren Nickelbädern der Praxis mit einer Stromdichte von 3–4 A/dm² zu arbeiten. Im Laboratorium und in Kleinversuchsbädern kann man sogar noch bei 7–8 A/dm² Glanznickel abscheiden. Es ist aber stets bedenklich, die im Kleinversuch erzielten Ergebnisse auf die Verhältnisse im großen zu übertragen, wie es leider auch manchmal bei uns in Deutschland geschieht. Im Interesse der Sicherheit und Gleichmäßigkeit des Arbeitens wird man in größeren Bädern stets mit kleineren Stromdichten vorlieb nehmen, als sie auf Grund von Laboratoriumsversuchen möglich sind. Galvanotechniker, welche diesen grundlegenden Tatbestand nicht genügend beachteten, haben vor den großen Bädern der Praxis von 3000 bis 4000 l Inhalt und mehr bisher noch stets schwere Enttäuschungen erleben müssen.

Um eine Reihe von wichtigen Fragen, welche mit der Glanzvernicklung zusammenhängen, zu klären, führten HOTHERSALL und GARDAM¹⁾ eine Untersuchung über die Struktur und Eigenschaften von Glanznickelniederschlägen durch. In den Mittelpunkt der Arbeit wurden drei Glanznickelbäder folgender Zusammensetzung gestellt:

	A	B	C
Nickelvitriol	240	240	240
Nickelchlorid	45	—	—
Kobaltsulfat	15	—	—
Kaliumchlorid	—	20	20

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 127/40.

	A	B	C
Borsäure	—	30	30
Ameisensaures Natron	35	—	—
Ammonsulfat	1	—	—
Formaldehyd 40%	3	—	—
Naphthalintrisulfonsaures Natrium	—	5	—
Isopropyl-naphthalinsulfonsaures Natrium	—	—	30
pH-Wert	4,6	4,6	3,0

Ergebnis:

1. Die Niederschläge aus allen 3 Bädern sind übernormal hart und feinkörnig.
2. Der Niederschlag aus Lösung A enthielt 0,05% Kohlenstoff, der Niederschlag aus Lösung B enthielt 0,07% Kohlenstoff, der Niederschlag aus Lösung C enthielt 0,2 % Kohlenstoff, wodurch die Mitabscheidung organischer Stoffe in Glanznickelbädern bewiesen wird.
3. Der Glanz der Niederschläge ist auf hochglanzpoliertem Grund unabhängig von der Schichtstärke.
4. Bezüglich Kathodenpotential und Porigkeit des Niederschlages verhalten sich diese Bäder ebenso wie Mattnickelbäder.

Eine wertvolle Arbeit über den Einfluß organischer Verbindungen auf die Bildung glänzender Nickelniederschläge haben E. RAUB und M. WITTUM¹⁾ durchgeführt. Sie unterscheiden starke und schwache Glanzbildner. Starke Glanzbildner liefern glänzende Nickelüberzüge, deren Reflexion gleich der des polierten Nickels ist oder nur wenig tiefer liegt. Als Kennzeichen für deren Wirksamkeit werden angegeben:

1. Unabhängigkeit des Glanzes von der Dicke des Niederschlages,
2. Nachweislicher Einbau von Fremdstoffen in den Niederschlag,
3. Starke Erhöhung der Polarisierung der Metallabscheidung,
4. Steigerung der Härte und Verringerung der Duktilität des Nickels,
5. Häufiges Auftreten starker innerer Spannungen im Niederschlag.

Zu den starken Glanzbildnern gehören aus der aromatischen Reihe Naphthalin und substituiertes Naphthalin, bei dem Wasserstoffatome des Kerns durch Aryle oder Alkyle ersetzt sind. Auch Naphthole sind starke Glanzbildner; dagegen steigern Phenole den Glanz nicht oder nur wenig. Während jedoch Naphthaline die mechanischen Eigenschaften wenig beeinflussen, macht die Einführung der Oxygruppe in das Naphthalinmolekül die Vernicklung spröde und schlechthaftend. Durch die Einführung einer Amino- oder Azogruppe geht die Glanzbildung bei aromatischen Verbindungen stark zurück. Glanzverstärkung wird auch durch Thioverbindungen erzielt. Die aromatischen Glanzbildner sind durchweg in Wasser schwer löslich. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, daß die aus der Sulfosäure frei werdenden Verbindungen sich eine Zeit lang in fein disperser Form im Bade halten, wodurch ihr Einbau oder der ihrer Zersetzungsprodukte in den Nickelüberzug erleichtert wird.

Es gibt auch in der aliphatischen Reihe starke Glanzbildner; zu diesen gehören Formaldehyd, Acetaldehyd, Thioharnstoff und einige Eiweißstoffe. Die aliphatischen Glanzbildner gleichen sich alle darin, daß sie sich entweder kolloidal, wie die Eiweißstoffe, im Nickelbad lösen oder durch Zersetzung bzw. Polymerisation leicht in Kolloide übergehen, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Thioharnstoff.

Als Kennzeichen für schwache Glanzbildner werden die folgenden Eigenschaften angesehen:

¹⁾ Z. Elektrochem. 46 (1940) S. 71/82.

1. Nachlassen des Glanzes mit zunehmender Dicke des Niederschlages,
2. Fremdstoffe werden nur in einzelnen Fällen abgeschieden,
3. Unveränderte Polarisierung der Nickelabscheidung,
4. Geringerer Härteanstieg und geringere Abnahme der Duktilität,
5. Geringe Empfindlichkeit des Nickelbades gegen größeren Zusatz des Glanzbildners.

e) **Bäder auf der Grundlage von Kobalt-Nickel.** Eine wichtige, auch bei hohen Stromdichten verwendbare Art von Glanznickelbädern sind die erst im letzten Jahrzehnt erforschten Bäder auf Kobalt-Grundlage. Während die Bäder auf Grundlage organischer Sulfosäuren in Deutschland entstanden sind, wurden die Kobalt-Nickel-Glanzbäder in den angelsächsischen Ländern entwickelt.

L. WEISBERG¹⁾ zeigte, daß man aus Nickel-Kobalt-Sulfatbädern hochglänzende Niederschläge von ausgezeichnetem Schutzwert erhalten kann, wenn man Formaldehyd oder Ameisensäures Natrium zusetzt. Der Niederschlag enthält 18 bis 22 % Kobalt. Als Anode wird eine Kobalt-Nickel-Legierung verwendet; doch soll man den Kobaltgehalt auch durch Zusätze von Kobaltsulfat regenerieren können. Ähnlich wie das WEISBERGSche Bad ist das Glanznickelbad HINRICHSSENS zusammengesetzt; letzteres enthält jedoch kein Formaldehyd. Näheres über diese Bäder bringt der nächste Abschnitt. Beide Bäder erfordern zu ihrer Überwachung die Mitwirkung eines Chemikers und sind gegen Verunreinigung mit Kupfer, Zink, Blei und Eisen sehr empfindlich.

d) **Die Halbglanzvernicklung,** welche ein Mittelding zwischen der üblichen matten Vernicklung und der Glanzvernicklung ist, wurde von der HANSON-van Winkle-Munning Co.²⁾ entwickelt. Als Ausgangspunkt diente das WEISBERG-STODDARDSche Kobalt-Nickel-Glanzbäd, wobei die Natriumsalze beseitigt und der Ammonsalzgehalt und Kobaltgehalt verringert wurden. Als Anoden dienen Nickelanoden mit wenigen Prozent Kobalt. Das Bad wird bei 60–82° und 2,0–4,0 p_H verwendet. Die halbgänzende, zähe und festhaftende Schicht soll unter dem Druck der Polierscheiben leichter fließen als die normale oder die Hochglanzvernicklung.

e) **Erkennung von Glanznickelniederschlägen verschiedener Herkunft.** Glanznickelniederschläge aus Bädern mit organischen Sulfonsäuren können von Glanznickelniederschlägen, die man durch Kobalt- oder Cadmium-Zusatz erhält, auf folgende Weise unterschieden werden: 1 Tropfen einer Lösung von 20 g Chromsäure und 10 cm³ Schwefelsäure konz. in 100 cm³ Wasser ergibt auf ersterem Niederschlag nach 5 Minuten eine dunkelbraune Verfärbung, während sich kobalt- oder cadmiumhaltige Niederschläge bei der gleichen Behandlung nicht verändern. Außerdem werden Kobalt-Nickelniederschläge bei 400° dunkelblau, während Niederschläge aus Bädern mit organischen Zusätzen oder polierte Niederschläge gelb oder braun werden.

f) **Eigenschaften der Glanznickelniederschläge.** Nach M. SCHLÖTTER³⁾ werden Glanznickelniederschläge, die auf Grundlage organischer Zusätze erzeugt wurden, von Schwefelsäure gelöst, während matte Niederschläge sich hierin nicht lösen. Auf diese Eigenschaft ist vielleicht auch die bessere Streuwirkung bei der Verchromung von Glanznickelniederschlägen zurückzuführen. Glanznickel und mattes Nickel geben ein Thermoelement mit einer elektromotorischen Kraft von $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ V/}^{\circ}\text{C}$.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 435/48.

²⁾ U: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 286.

³⁾ Z. Metallkde. 27 (1935) S. 236/7.

9. Die Patente auf dem Gebiete der Glanzvernicklung.

Die nachfolgenden kurzen Patentbeschreibungen geben ein anschauliches Bild der neueren Entwicklung und des gegenwärtigen Standes der Technik.

a) Patente auf Grundlage organischer Sulfonsäuren. Das A. P. 1818229 (vom 11. 8. 1931) der Graselli Chemical Co. (Erfinder G. LUTZ und L. R. WESTBROOK) schützt die Zugabe von propyl-, butyl-, cyclohexyl- und benzylnaphthalinsulfonsauren Natriumsalzen.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	240 g/l
	Chlornickel	15 g/l
	Borsäure	30 g/l
	benzylnaphthalinsulfonsaures Natrium	1 g/l
	p _H -Zahl	5,8
	Stromdichte	0,5–2 A/dm ² .

Das A. P. 1972693 (v. 4. 9. 1934) SCHLÖTTERS schützt die Zugabe organischer Kolloide mit einem Molekulargewicht unter 5000, welche vom Niederschlag absorbiert werden und die Bildung großer Kristalle verhindern.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	160 g/l
	benzoldisulfonsaures Nickel	30 g/l
	Borsäure	30 g/l
	p _H -Zahl	2,5–4,5.

Das E. P. 459887 (v. 18. 7. 1935) SCHLÖTTERS schützt die Verwendung von Alkali- oder Erdalkalichloriden mit aromatischen Sulfonsäuren oder deren Alkalisalzen. Die anorganischen Säureradikale sollen mindestens das Doppelte des Sulfosäureradikals betragen, z. B. 3:1 bis 4:1. Der p_H-Wert soll zwischen 3,5 und 5,5 liegen. Das Bad soll mindestens 10 g/l Halogen enthalten.

Das A. P. 2112818 v. 29. 3. 1938 der McGean Chemical Co., Cleveland (Erfinder V. H. WATTE) und das F. P. 835129 v. 11. 3. 1938 der Parker Wolverine Co. schützen Zusätze aromatischer sulfonsaurer Salze in Verbindung mit Zink oder Cadmium.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	320 g/l
	Chlornickel	12 g/l
	Borsäure	31 g/l
	β-Naphthalinsulfonsäure	2 g/l
	Zinksulfat	0,2 g/l
	p _H -Zahl	1,8–5,3
	Stromdichte	3–11 A/dm ²
	Temperatur	40–60°.

Das DRP. 676075 (v. 30. 12. 1936) der Harshaw Chemical Company (Erfinder W. J. HARSHAW und K. E. LONG) schützt die Zugabe von Selen- oder Tellurverbindungen. Den gleichen Inhalt haben ohne und mit gleichzeitiger Zugabe aromatischer sulfonsaurer Salze und/oder sulfonischer Alkohole zur Senkung der Oberflächenspannung unter 50 dyn/cm das A. P. 2125229 v. 26. 7. 1938, das E. P. 472514 v. 24. 12. 1936 (A. Prior. v. 14. 4. 1936) und das F. P. 816597 v. 19. 1. 1937.

Das E. P. 506332¹⁾ schützt die Zugabe organischer Sulfonate in Verbindung mit organischen Kolloiden.

b) Patente auf Grundlage von Kobalt-Nickel. Das A. P. 2026178 (vom 7. 1. 1936) von L. WEISBERG und W. P. STODDARD²⁾ schützt die Verwendung von Nickel-Kobalt-Bädern unter gleichzeitiger Anwesenheit eines Depolarisators.

¹⁾ Vom 23. 9. 1937, H. R. PRISTON u. G. E. GARDAM.

²⁾ Patentinhaber: Weisberg & Greenwald Inc.; s. a. Can. P. 357697, E. P. 464814.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	240 g/l
	Chlornickel	45 g/l
	ameisensaures Nickel	45 g/l
	Kobaltsulfat	15 g/l
	Ammoniumsulfat	1 g/l
	Formaldehyd	0,5–1 g/l
	p _H -Zahl	4,2–4,3
	Stromdichte	6 A/dm ²
	Temperatur	60°.

Bei der Verwendung dieses Bades wurden folgende Erfahrungen gesammelt:

- Weder Borsäure noch Chloride scheinen eine nennenswerte Wirkung auf den Glanz des Niederschlages zu besitzen.
- Zusatz von 0,1–0,2 g/l Ammoniumsalz erhöht die Glanzwirkung bedeutend.
- Statt Formaldehyd kann Paraformaldehyd verwendet werden. Andere Aldehyde z. B. Benzaldehyd bewirken schwarze Niederschläge.
- Statt Nickelformiat können auch andre lösliche Formiate verwendet werden.
- Unter 3,9 p_H wird der Niederschlag matter, über 4,5 p_H wird er porig.
- Eine Erhöhung des Kobaltgehaltes ist ohne weiteres möglich.
- An Stelle der zweckmäßigen Anwendung von Kobalt-Nickel-Anoden kann man den herausgearbeiteten Kobaltgehalt auch durch Zugabe von Kobaltsulfat ergänzen.
- Die Stromausbeute ist etwa 100%.

Das E. P. 461126 v. 10. 5. 1935 von O. HINRICHSSEN schützt die Verwendung von Nickel-Kobalt-Bädern, welche ameisensaure Salze enthalten.

c) **Sonstige Patente.** Das A. P. 1837835 vom 22. 12. 1931 von W. L. PINNER und C. C. de WITT schützt Bleisalzzusätze zu citrathaltigen Nickelbädern.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	210 g/l
	Chlornickel	25 g/l
	Nickelcitrat	70 g/l
	Borsäure	28 g/l
	Blei als Citrat	0,4 g/l
	p _H -Zahl	5,2–5,6
	Stromdichte	0,5–7,5 A/dm ²
	Temperatur	43–50°.

Das F. P. 813548 (v. 16. 11. 1936¹⁾ der Mond Nickel Co., Ltd. schützt Zusätze von Ei- oder Blutalbumin zur Erzeugung halbgänzender Niederschläge.

Rezeptbeispiel:	Nickelvitriol	150 g/l
	Ammoniumsulfat	15 g/l
	Kochsalz	10 g/l
	Natriumsulfat	100 g/l
	Eiweißlösung	10 g/l
	p _H -Zahl	7,0
	Stromdichte	2–4 A/dm ²
	Temperatur	35–55°.

Das E. P. 436042 aus dem Jahre 1934²⁾ der Harshaw Chemical Co. schützt die Zugabe einer kleinen Menge des Reaktionsproduktes zwischen Schwefelsäure und einem Terpen oder einem Harz.

Das E. P. 437224 (v. 3. 11. 1934) der Harshaw Chemical Co. schützt Zusätze von Schwefelsäureestern mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder Schwefelsäurereaktionsprodukten mit Petroleum.

¹⁾ Siehe auch E. P. 474582 vom 8. 5. 1937, F. Prior. vom 16. 11. 1936.

²⁾ Siehe auch F. P. 781552 vom 19. 11. 1934.

10. Die technischen und wirtschaftlichen Vorteile der Glanzvernicklung.

A. H. BEEBE¹⁾ hebt folgende Vorteile der Glanzvernicklung hervor, welche bei der Chrysler Corporation beobachtet wurden:

- a) feines Korn,
- b) Vermeidung des Polierens und der Schwächung von Niederschlägen,
- c) Vermeidung von Kratzern,
- d) glänzende Vernicklung profiliertester Teile, die nicht poliert werden können,
- e) Möglichkeit einer anschließenden Verchromung,
- f) größere Härte.

Die Cadillac Motor Car Division der General Motors Corp. konnte durch Einführung der Glanzvernicklung (nach dem McGEAN-Verfahren) etwa 85% an Polierkosten sparen²⁾.

Weniger optimistisch urteilt C. F. FRANCIS-CARTER³⁾ und behauptet, daß die bei der Glanzvernicklung erforderliche sorgfältigere Politur des Grundmetalls den größten Teil des Nutzens wieder wettmachen würde. In einem praktischen Fall betrugen die Gesamtpolierlöhne

	bei Mattnickel	bei Glanznickel	mögl. Ersparnis
für kleine Kühlerhauben	9 ¹ / ₂ d	9 ¹ / ₄ d	2,5%
für große Kühlerhauben	1 sh 7 ¹ / ₂ d	1 sh 7 ¹ / ₂ d	0%
für 100 Kühlerverschraubungen . . .	2 sh 11 d	2 sh 1 d	28%

Das heißt: die mögliche Ersparnis ist bei großen Teilen gering. Nur bei Kleinteilen kann man Ersparnisse von ca. 25 % erzielen. Insbesondere für billige Haushaltsartikel ist die Glanzvernicklung nach der Ansicht FRANCIS-CARTERS von Bedeutung, weil man hier gegebenenfalls auf eine Politur des Grundmetalls überhaupt verzichten kann.

Auf jeden Fall steht fest, daß Glanznickelüberzüge einen besseren Korrosionsschutz gewährleisten als matte Nickelniederschläge gleicher Stärke, weil sie infolge der Feinkörnigkeit ihres Kristallgefüges weniger porös sind⁴⁾.

Auf Grund einer nunmehr bald sechsjährigen Erfahrung mit Glanznickelbädern in Deutschland kann man mit Bestimmtheit folgende Vorteile der Glanzvernicklung anführen:

1. Laufende Ersparnis durch Wegfall des Nachpolierens in vielen Fällen.
2. Besserer Korrosionsschutz, weil keine unzulässige Schwächung des Nickelniederschlags oder gar ein Durchpolieren der Kanten erfolgen kann.
3. Bei nachfolgender Verchromung können die Werkstücke — vielfach unter Benutzung der gleichen Aufhängegestelle — nach sorgfältigem Spülen direkt ins Chrombad gebracht werden. Man spart so nicht nur das Umhängen der Teile, sondern verhindert gleichzeitig jeglichen oxydischen Anlauf der Nickelschicht, der beim Polieren manchmal auftritt, und die sich daraus häufig ergebenden Nachteile.
4. Größere Streufähigkeit bei der Verchromung im Vergleich zur Chromabscheidung auf polierten Flächen.
5. Größere Streufähigkeit des Glanznickelbades selbst.

¹⁾ Metals & Alloys 7 (1936) S. 273/4.

²⁾ U: Steel 103 (1938) S. 58/60.

³⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 285.

⁴⁾ M. SCHLÖTTER u. H. SCHMELLENMEIER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 143/4.

6. Die Möglichkeit, stark profilierte Teile glanzzuvernickeln, die nicht poliert werden können.

Jeder Praktiker kann sich durch einen Versuch leicht davon überzeugen, daß ein Glanznickelbad besser in die Tiefe streut als ein gewöhnliches Nickelbad. So war es in einzelnen Fällen möglich, Töpfe ohne Hilfsanoden auch im Innern zu decken. Dazu kommt noch, daß die Streufähigkeit bei der Verchromung solcher glänzend vernickelter Teile erheblich größer ist.

Nachfolgende graphische Darstellung (Abbildung 365) erläutert die streuungsverbessernde Wirkung des Glanzzusatzes für LPW-Spiegelglanzbäder. Abszisse und Ordinate geben die Stromverteilung auf der Vorderseite und Rückseite eines isolierten Doppelbleches einer besonderen Apparatur zur Feinmessung von Streufähigkeitswerten.

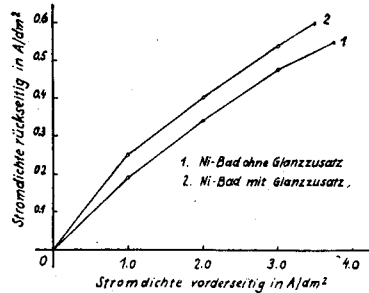


Abb. 365.

11. Die Anwendungsgebiete der Glanzvernicklung.

Bemerkenswert für das große Interesse, welches der Glanzvernicklung entgegengebracht wird, ist die Tatsache, daß eine bedeutende Firma der Galvanotechnik bereits im ersten Jahre der Einführung des Spiegelglanzbades (1934) 60 000 Liter Bad umsetzen konnte.

Auch in USA. sind die matt arbeitenden Nickelbäder in vielen Betrieben durch Glanznickelbäder ersetzt worden¹⁾.

In erster Linie wird man natürlich dort glanzvernickeln, wo die Eigenart des Gegenstandes das Polieren verbietet. Z. B. sind gestanzte Gegenstände mit vielen Durchbrechungen, die man aus poliertem Blech anfertigt, wie Lampenbrennerteile u. ä., äußerst schwierig auf der Schwabbel Scheibe zu behandeln; diese dünnen Blechteile verbiegen sich einerseits beim Polieren; andererseits reißt die rasch laufende Schwabbel Scheibe an den Kanten der Durchbrechungen zu sehr ins Material ein; außerdem besteht die Gefahr, daß dem Schleifer der Gegenstand, in welchem sich die Fasern der Schwabbel Scheiben festhängen, aus der Hand gerissen wird. Solche Gegenstände sind also das Gegebene für Glanznickelbäder.

Außerdem können Glanznickelbäder überall dort mit Vorteil verwendet werden, wo es sich darum handelt, Warenteile aus Messing, verkupferte Eisenteile oder billige Massenartikel zu vernickeln. In der Praxis werden z. B. nachfolgende Teile mit Erfolg glanzvernickelt: Autoradkappen, Stoßstangen, Scheinwerferteile, Zierleisten, Tafelgeräte, Teeglashalter, Aschenschalen, Fassungsringe für Gläser und Flaschen, Stablampengehäuse, Lampenteile usw. Eisen wird in der Praxis vorwiegend über Kupfer spiegelglanzvernickelt. Es handelt sich hier um ein Verfahren, welches bereits in verschiedenen Betrieben Eingang gefunden hat und den teilweisen Ersatz von Nickel durch Kupfer bezweckt. Nach einer Vorverkupferung im cyanidischen Bade wird im sauren Kupferbad solid nachverkupfert und dann poliert. Die polierten Teile werden nun 20–25 Minuten spiegelglanzvernickelt und dann verchromt. Dieses Verfahren hat sich besonders bei der Vernicklung von Autoradkappen und Autostoßstangen bewährt. Es hat den Vorteil, daß man einen rostschtützenden Überzug in einer Vernicklungszeit von 20 Minuten erhält und so beträchtlich an Nickel einspart. Die direkte Glanzvernicklung von Eisen erfreut sich in der Praxis steigender Beliebtheit. Da Eisen nur mit verhältnismäßig großen Kosten auf Hoch-

¹⁾ D. OVERCASH: Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 25 (1938) S. 522/8.

glanz poliert werden kann, darf man hier einen einwandfreien Hochglanz nicht erwarten. Trotzdem wird der hierbei erzielte Glanz für viele Zwecke ausreichen; wo Hochglanz gewünscht wird, muß man leicht mit der Schwabbel nachpolieren. Auf jeden Fall wird hierdurch Nickel gespart, da bei der Polierung eines glänzenden Gegenstandes naturgemäß viel weniger Metall an der Schwabbelscheibe heruntergeholt wird als beim Polieren matter Niederschläge.

12. Die Vorbehandlung der Warenteile vor der Glanzvernicklung.

Nur auf hochglanzpoliertem Grundmetall kann man hochglänzende Niederschläge erhalten. Es leuchtet andererseits ein, daß die Vernicklung ebenso wie andere Metallniederschläge auf hochglanzpoliertem Grund nicht so gut haften wird wie auf einer mehr oder weniger rauhen Unterlage, weil die Kristallstruktur des Grundmetalls im Niederschlagsmetall nicht fortgesetzt werden kann. Da hochglanzpolierte Flächen nicht mechanisch behandelt werden dürfen, ist man hier hauptsächlich auf chemische und elektrochemische Reinigungsmethoden allein angewiesen, wodurch es leicht vorkommen kann, daß irgendein Film nicht entfernt wird, der als Trennschicht wirkt und die Haftfestigkeit beeinträchtigt. Man achte deshalb darauf, daß polierte Teile nicht zu lange an der Luft oder im Wasser liegen bleiben. Wie notwendig chemisch reine Metalloberflächen für die Glanzvernicklung sind, hat insbesondere R. J. GREEN¹⁾ gezeigt.

a) Grundmetall: Eisen oder Messing. Glanznickelbäder erfordern eine sehr sorgfältige Entfettung des Grundmetalls, nicht nur im Interesse einer besseren Haftfestigkeit, sondern vor allem auch im Interesse eines besseren Glanzes. Wenn man z. B. in gewissen Abkochlaugen entfettet, welche auf der Metalloberfläche einen hauchdünnen, dem freien Auge kaum sichtbaren Schleier bilden, so kann man diese Teile nicht ohne weiteres in das Glanznickelbad einhängen, weil man sonst nur halbgänzende oder völlig matte Niederschläge erhalten würde. (Bei Mattnickelbädern ist dieser Schleier, der meist aus Kalkseifen besteht und auch von Säuren nicht entfernt wird, naturgemäß ohne Bedeutung.) Es bleibt in solchen Fällen nichts anderes übrig, als die Teile mit einem fettfreien Lappen nochmals sorgfältig nachzuwischen und erst nach abermaliger gründlicher Spülung ins Glanznickelbad einzubringen. Die sicherste Vorbereitungsmethode vor der Glanzvernicklung ist folgende:

1. Vorentfettung in einem organischen Lösungsmittel oder in einer Abkochlauge.
2. Entfettung in einem geeigneten elektrolytischen Entfettungsbad.
3. Spülen in Wasser.
4. Dekapieren in verdünnter Schwefelsäure 1:40.
5. Spülen in Wasser.

Für die elektrolytische Entfettung von Eisenteilen ist fast jedes einwandfrei arbeitende elektrolytische Entfettungsbad geeignet.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei hochglanzpoliertem Messing. Dieses Metall kann nur in Entfettungsbädern bestimmter und geeigneter Zusammensetzung entfettet werden, andernfalls hat man Schwierigkeiten hinsichtlich der Haftfestigkeit der Niederschläge zu erwarten. Jeder Praktiker ist in der Lage, folgenden einfachen und sehr aufschlußreichen Versuch durchzuführen. Wenn Messing in einem gewöhnlichen Bade elektrolytisch entfettet wird, so hat man nach dem Spülen in Wasser zunächst den Eindruck, als ob der Gegenstand vollständig fettfrei sei; das Wasser bildet keine Inseln, sondern „steht“ gleichmäßig auf der Fläche. Wird nun dieser entfettete Teil durch verdünnte Säure gezogen und nachher in Wasser gespült (wobei natürlich Voraussetzung ist, daß die Säure und das Wasser

¹⁾ Metal Ind., Lond. 53 (1938) S. 377.

absolut sauber sind), so wird man in zahlreichen Fällen erstaunlicherweise das Wiederauftreten von Fettinseln beobachten können. Mit anderen Worten: die Ware ist nicht gründlich genug entfettet gewesen und die hauchdünne, aber festhaftende verseifte Fettschicht auf der Ware ist durch die Säuretauchung wieder in Fettsäure übergeführt worden. Bei der Verwendung von Entfettungsbädern, die für Messing geeignet sind, tritt diese Inselbildung nach der sauren Dekapierung nicht auf. Nur solche einwandfrei entfetteten Teile sind für Glanzvernicklung geeignet. Was hier für Messing gesagt wurde, gilt in erhöhtem Maße für hochglanzpoliertes Kupfer.

b) Grundmetall: Hochglanzpoliertes Kupfer. Während die Entfettung kleiner Teile nach dem für Messing üblichen Verfahren ohne weiteres gelang, traten bei großen Teilen von 50–80 dm² Fläche in der Praxis besondere Schwierigkeiten auf. Eine einwandfreie Entfettung war hier auch in den Spezialbädern für Messing- und Kupferentfettung nicht möglich, d. h. nach dem Dekapieren in Säure traten Fettinseln stets wieder auf, und der Ausschluß beim Verchromen der glanzvernickelten Teile betrug 5–10 %. In diesem Falle blieb nichts anderes übrig, als auf die Cuprodekupierung überzugehen. Eine hauchdünne Schicht von Kupfer genügt bereits, um den lästigen Übelstand der Inselbildung nach der Säuredekupierung auszuschalten. Allerdings muß das Cuprodekupierbad, sofern anschließend im Glanznickelbad vernickelt werden soll, besonders sorgfältig gepflegt werden; d. h. es darf keine Spur von Fremdmetallverunreinigungen enthalten, weil der entstehende Niederschlag sonst fahl würde und eine Glanzvernicklung nicht mehr möglich wäre. Desgleichen muß auch das Verhältnis zwischen Metallgehalt und Cyankaliumgehalt in solchen Bädern sorgfältig abgestimmt sein. Wenn das Bad z. B. zu wenig Cyankalium enthält, so scheidet sich, selbst bei einer Dekupierung von nur 2 Minuten Dauer, verhältnismäßig viel Kupfer ab, so daß das Grundmetall jenen Hochglanz verliert, der für die Erzeugung eines hochglänzenden Nickelniederschlags unerlässlich ist. Enthält das Bad aber zu viel Cyankalium, so scheidet sich zu wenig Kupfer ab, und die Fettinseln treten nach der Säurespülung wieder auf. Wenn das Cuprodekupierbad jedoch sorgfältig gepflegt und kontrolliert wird, kann man auch große polierte verkupferte Gegenstände anstandslos glanzvernickeln.

c) Grundmetall: Zink oder Zinkspritzguß. Ein neues und interessantes Anwendungsgebiet für die Glanznickelbäder ist die direkte Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß. Die Komplexbildung, welche im Glanznickelbad durch den Glanzzusatz hervorgerufen wird, ermöglicht die direkte Vernicklung derartiger Teile, die man anschließend verchromen kann.

In Kobalt-Nickel-Glanzbädern kann man mit dieser günstig wirkenden Komplexbildung nicht rechnen. Da sich Zink in solchen Bädern sehr schädlich auswirken kann, empfiehlt S. WERNICK¹⁾, Teile aus Zinkspritzguß vorher in einem Bad folgender Zusammensetzung zu verkupfern:

Cyankupfer	22,5 g/l
Cyannatrium	45 g/l
Natriumcarbonat	15 g/l
Rochellesalz	45 g/l
PH	11,6–12,3
Stromdichte	6–9 A/dm ²
Temperatur	über 50°

Dieser Niederschlag soll nach Spülung, Säuredekupierung und nochmaliger Spülung direkt glanzvernickelt werden können, obgleich er halbmatt aussieht.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 438.

In ähnlicher Weise arbeitet die Continental Die Cast Corp.¹⁾ Die Zinkspritzgußteile werden erst in einem rochellessalzhaltigen Kupferbad mit einer Schichtstärke von 7,5 μ verkupfert und hierauf nach dem HARSHAW-Verfahren glanzvernickelt.

13. Praktische Winke für das Arbeiten in Glanznickelbädern.

Die Dinge, welche beim Arbeiten in Glanznickelbädern beobachtet und berücksichtigt werden müssen, hat O. A. STOCKER²⁾ in einer ausführlichen Arbeit recht gut zusammengefaßt. Das Wichtigste daraus sei nachfolgend auszugsweise und schlagwortartig wiedergegeben:

1. Hartgummi ausgekleidete Wannen sollen nur dann verwendet werden, wenn feststeht, daß die Auskleidung keine störenden organischen Stoffe an das Bad abgibt.
2. Man verwende nur einwandfreie gegossene oder gewalzte und nachher depolarisierte Anoden, welche in einen dichten Sack eingenäht sind. Wurden die Anoden vorher in einem anderen Nickelbad verwendet, so müssen sie vor dem Einhängen in das Glanznickelbad sorgfältig gesäubert werden.
3. Heizschlangen aus Blei sollen nicht hinter den Anoden angeordnet werden. Man achte darauf, daß zwischen Anoden und Heizschlangen mindesten 30 cm Abstand vorhanden sind, damit das Blei nicht als Anode arbeiten kann.
4. Zum Aufhängen von Anoden verwende man nur Haken aus Reinnickel und halte den Flüssigkeitsspiegel unter dem oberen Anodenrand.
5. Beim Ansatz des Bades löst man das gesamte Salz, also auch die schwer löslichen Bestandteile mit heißem Wasser und füllt nach der Auflösung auf den normalen Badspiegel auf.
6. Schmutziges oder eisenhaltiges Wasser soll zum Ansatz oder zum Auffüllen von Glanznickelbädern nicht verwendet werden.
7. Man Sorge dafür, daß die Anoden- und Kathodenstangen sowie die Dampfschlangen voneinander und von der Wanne elektrisch isoliert werden.
8. Man lasse die Ware nicht längere Zeit ohne Strom hängen, da sich hierbei etwas Grundmetall auflösen und den Elektrolyten verunreinigen kann.
9. Hastiges Aufhängen auf die Gestelle ist zu vermeiden. Man achte darauf, daß die Kontakte ebenso festsitzen wie bei der Verchromung; hierdurch vermeidet man übermäßiges Gasen oder ein Verbrennen des Niederschlages an den Kanten und erreicht maximale Streufähigkeit.
10. Entnickelte Teile können nur dann glanzvernickelt werden, wenn der erste Niederschlag völlig entfernt ist.
11. Warenteile, die in das Bad hineingefallen sind, müssen sofort entfernt werden.
12. Auf unsauberen Oberflächen haftet Glanznickel noch weniger als ein matter Niederschlag.
13. Vor Gebrauch soll das Bad nicht aufgerührt werden, weil man sonst rauhe Niederschläge erhält. Das Umrühren soll stets nur nach Feierabend vorgenommen werden.
14. Beim Säubern der Leitungsarmatur halte man ein Papier darunter, damit kein Metall- oder Schmirgelstaub in das Bad fällt und dieses verunreinigt.
15. Die Anodenstangen sollen nach Möglichkeit so abgedeckt sein, daß abtropfendes Bad nicht darauf fallen und Kupfer in den Elektrolyten hineinragen kann.
16. Filtereinrichtungen, welche Teile aus Eisen oder Kupferlegierungen enthalten, sind nicht geeignet.
17. Man vermeide Verunreinigungen des Bades durch fehlerhafte Dampfschlangen, durch Staub und Schmutz aus der Luft und durch Hineintragen von Schmutz mit nicht völlig gereinigter Ware. Alle Glanznickelbäder sind gegen solche Verunreinigungen empfindlich.
18. Chromsäure darf nicht einmal in Spuren in das Bad gelangen.
19. Ammoniak oder Ammoniumsalze sind oft schädlich, jedoch nicht für alle Glanznickelbäder.
20. Man verwende zum Abstumpfen eines Säureüberschusses Nickelcarbonat.

¹⁾ B. F. ROBINSON: Machinist 82 (1938) S. 468/70.

²⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 26 (1939) S. 111/21.

21. Man halte die in der Gebrauchsanweisung angegebenen Arbeitsbedingungen genau ein.
22. p_H -Zahl und Temperatur sind besonders sorgfältig zu kontrollieren. Ein Glanznickelbad muß keineswegs einwandfrei arbeiten, wenn die Analyse eine richtige Badzusammensetzung ergibt.
23. Badzusätze sollen nur auf Grund einer vorherigen Untersuchung zugegeben werden. Man vermeide es, mit dem Bad zu experimentieren.
24. Sämtliche Zusätze sollen vor der Zugabe in mindestens der zehnfachen Menge Badflüssigkeit aufgelöst werden.
25. Nach Erhöhung des Gehaltes an Glanzzusatz kann man auch die Stromdichte etwas höher halten.
26. Heftige Badbewegung ist zu vermeiden; jegliche Badbewegung erfordert höhere Stromdichten.
27. Man achte darauf, daß die Anodenfläche nicht zu klein wird.
28. Die aufgelösten Nickelsalze sind vor Zugabe zu filtrieren.
29. Es empfiehlt sich, stets einige frisch vernickelte Teile über Nacht in das Bad zu hängen, um durch Zementation jene geringen Kupfermengen auszufällen, welche von der Anode her immer in das Bad gelangen.
30. Beim Beschicken und Entleeren des Bades achte man sorgfältig auf die vorgeschriebene Stromdichte.
31. Beim Auftreten von Fehlern lasse man das Bad laboratoriumsmäßig nachprüfen.
32. Für aufgetretene Schwierigkeiten mache man nicht das Glanznickel-Verfahren als solches verantwortlich, da die meisten Schwierigkeiten durch irgendwelche äußere Bedingungen oder Unachtsamkeiten verursacht sind. Glanznickelbäder müssen ebenso sorgfältig wie Chrombäder behandelt werden.

14. Die Verchromung glanzvernickelter Teile.

Wie schon vorstehend erwähnt, kann man spiegelglanzvernickelte Teile oft in denselben Aufhängegestellen nach entsprechender Spülung direkt in das Chrombad hängen, was eine wesentliche Vereinfachung der Arbeit bedeutet. Allerdings müssen hier besondere Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden, wenn man Ausschluß vermeiden will. Zunächst ist es nötig, die Teile — besonders profilierte und gebördelte Teile — nach der Vernicklung sehr gründlich zu spülen, weil bereits Spuren von Nickel-lösung, welche auf der Ware zurückbleiben, im Chrombad zur Bildung matter Flecken führen können. Weiter ist darauf zu achten, daß die vernickelten und gespülten Teile nicht längere Zeit in feuchtem Zustand an der Luft hängen, oder gar trocken werden, sondern gleich in das Chrombad eingebracht werden. Ist die Möglichkeit hierzu nicht vorhanden, so muß man die Ware in der Zwischenzeit in reinem fließendem Wasser aufbewahren. Wenn man diese Vorsichtsmaßnahmen nicht beachtet, so ist ein fleckiger Chromniederschlag die unausbleibliche Folge, weil sich auf feuchtem oder trockenem Nickel an der Luft in verhältnismäßig kurzer Zeit eine hauchdünne Oxydschicht bildet.

Nach der Verchromung müssen die Gestelle (sofern man mit den gleichen Waren-gestellen entfettet, vernickelt und verchromt) sehr gründlich gewässert werden. Am besten spült man erst sorgfältig in fließendem Wasser, beläßt dann die Gestelle 5–10 Minuten in 10proz. Eisenvitriollösung, die deutlich grün aussehen muß, und spült dann nochmals. Geringste Mengen von Chromsäure (z. B. 0,02 g/l) sind schon in der Lage, die entfettende Wirkung eines elektrolytischen Entfettungsbades vollständig aufzuheben, bzw. in Cuprodekapierbädern die Abscheidung der Kupfer-schicht zu verhindern. Diese Erscheinung ist in der Praxis bereits verschiedent-lich beobachtet worden, doch konnte dem Übelstand jedesmal durch Einschaltung einer besseren Spülweise und durch Erneuerung des verdorbenen Entfettungsbades abgeholfen werden.

J. KORPIUN und E. VOGEL¹⁾ haben gezeigt, daß die Streufähigkeit von Chrombädern auf Glanznickel sehr viel besser ist als auf polierten Nickelüberzügen. Allerdings muß hier auf Grund praktischer Erfahrungen einschränkend bemerkt werden, daß die Streufähigkeit von Chrombädern auf polierten Niederschlägen wesentlich von der Art der Politur abhängt.

Die Ursache für dieses zunächst überraschende Verhalten des Glanznickels kann in drei Richtungen gesucht werden, wobei der unter c) angegebene Erklärungsversuch die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat.

- a) Glanznickelniederschläge werden durch Chromsäure nicht passiviert, zum Unterschied von polierten Niederschlägen²⁾.
- b) Die durch das Polieren deformierten Nickelkristalle beeinträchtigen die Streukraft von Chrombädern.
- c) Bekanntlich ist die wirkliche Oberfläche eines Gegenstandes infolge der Unebenheiten in der Mikrostruktur immer größer als die ausgemessene Oberfläche. Nun ist das Kristallkorn der Glanznickelniederschläge sehr klein und damit die Oberfläche des Niederschlages kleiner als bei polierten Niederschlägen. Je größer aber die „tatsächliche Oberfläche“ eines Warenteils ist, desto schwerer läßt er sich verchromen. Jedem Praktiker ist bekannt, daß z. B. Gußteile oder sandgestrahlte Teile im Chrombad viel schwerer zu decken sind, als polierte Gegenstände, weil die wahre Oberfläche bei Guß oder Sandstrahlmattierung das Drei- bis Vierfache der ausgemessenen Oberfläche beträgt.

15. Vollautomatische Glanzvernicklung.

Eine neuartige vollautomatische Glanzvernicklungsanlage beschrieb J. KRONSEIN³⁾. In dieser Anlage wird wie folgt gearbeitet: 1. Elektrolytische Entfettung in heißer Ätznatronlösung, 2. Kaltwasserspülung, 3. Reinigung in kalter Cyanidnatriumlösung, 4. Kaltwasserspülung, 5. Säuredekupierung, 6. Kaltwasserspülung, 7. Glanzvernicklung (nach dem HINRICHSSEN-Verfahren), 9. Kaltwasserspülung, 10. Verchromung, 11. Kaltwasserspülung, 12. Heißwasserspülung, 13. Lufttrocknung bei Raumtemperatur.

Auch in einem großen Industriewerk Süddeutschlands ist eine vollautomatische Glanzvernicklungsanlage (Badgröße 10000 Liter) seit 1937 in Betrieb. Es werden vorwiegend Scheinwerfergehäuse mit bestem Erfolg glanzvernickelt.

16. Rohstoffersparnis durch Glanzvernicklung.

Wie oben bereits festgestellt wurde, ist ein Nachpolieren spiegelglanzvernickelter Teile in den meisten Fällen nicht nötig. Hierdurch wird zunächst Nickel eingespart, weil man nun weniger stark zu vernickeln braucht. Nach statistischen Erhebungen in USA. werden beim Polieren mindestens 10 % der Nickelaufgabe abgetragen — oft sogar bis 50 %. An den Kanten ist der Verlust durch Wegpolieren noch größer. Alle diese Verluste fallen bei der Glanzvernicklung fort. Hier wird im Gegenteil die Kante, welche Korrosionseinflüssen stärker ausgesetzt ist als die übrigen Teile der Fläche, infolge der Stromlinienstreuung stärker vernickelt. Man kann also sagen, daß ein Glanzniederschlag bei gleichem Korrosionsschutz etwa 20 % dünner aufgetragen werden kann als ein matter Nickelüberzug. Jene Nickel-

¹⁾ Oberflächentechn. 10 (1933) S. 243/4.

²⁾ Für diese Erklärung spricht die Tatsache, daß man eine gute Streufähigkeit von Chrom auf Nickel durch eine kurze kathodische Aktivierung des polierten Nickels in verdünnter Schwefelsäure erzielen kann. A. P. 2091386 vom 31. 8. 1937 der Eaton Detroit Metal Co., Cleveland.

³⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 133/40; Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 509/11,

menge, die sonst in den Polierstaub eingeht und damit restlos verloren ist, wird eingespart. Diese erhebliche Einsparungsmöglichkeit sollte gerade heute für eine weitgehende Einführung des Glanzvernicklungsverfahrens sprechen.

Für das Polieren matter Nickelniederschläge ist aber nicht nur ein Aufwand an Arbeitslohn, sondern es sind auch Poliermassen und Schwabbelnischeiben nötig, welche durch die Einführung des Glanzvernicklungsverfahrens eingespart werden können. Es ist wohl richtig, daß man Ware, die glanzvernickelt werden soll, sorgfältiger polieren muß als bei der Mattvernicklung, doch steht dieser Mehraufwand an Arbeit und Material in keinem Verhältnis zu der tatsächlich erzielbaren Ersparnis.

F. Zinkvernicklungsbäder.

1. Allgemeines.

Die Verwendung von Zinkblech und Zinkspritzguß verdankt ihre weite Verbreitung vor allem der Tatsache, daß man Gegenständen, die aus diesem Werkstoff hergestellt sind, durch galvanische Überzüge einen dauerhaften Glanz verleihen kann.

Allerdings erfordert die Vernicklung und Verchromung von Zink gegenüber der Vernicklung von Eisen, Kupfer und Messing die Anwendung besonderer Arbeitsweisen, deren Nichteinhaltung zwangsläufig zu schlecht haftenden oder blasigen Niederschlägen führt. Bei Berücksichtigung der besonderen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften des Zinks jedoch lassen sich ohne Schwierigkeit Nickelniederschläge erzeugen, die ebenso haltbar und witterungsbeständig sind wie auf anderen Grundmetallen.

Infolge seines stark elektronegativen Charakters geht Zink in gewöhnlichen Nickelbädern bereits durch Kontaktwirkung in Lösung, wobei gleichzeitig Nickel in Form eines porigen, schlecht haftenden Niederschlages ausgefällt wird; auf dieser Schicht wird ein nachträglich abgeschiedener elektrolytischer Nickelniederschlag naturgemäß ebenfalls nicht haften, sondern abblättern.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeit gibt es drei Verfahren, welche heute einzeln oder kombiniert in der Praxis angewendet werden:

1. Man vermeidet die Bildung der schlecht haftenden Kontaktnickelschicht durch Einhängen unter Strom unter gleichzeitiger Anwendung eines hohen Deckstroms.
2. Man deckt das Grundmetall durch eine genügend starke Kupfer- oder Messingschicht, welche dann ihrerseits ohne Schwierigkeit vernickelt werden kann.
3. Man verwendet Spezialbäder für Zinkvernicklung, in denen das Nickel so stark komplex gebunden ist, daß seine Ausfällung durch Zink auf dem Kontaktwege unmöglich wird, wodurch sich auch die schwarze, lose haftende Schicht nicht bilden kann.

2. Das Arbeiten mit Deckstrom.

Bei der Vernicklung von Zink ist stets auf die leichte Löslichkeit des Zinks in normalen Nickelbädern Rücksicht zu nehmen. Man muß deshalb stets mit möglichst hoher Stromdichte den ersten Anflug von Nickel herbeiführen, um zu verhindern, daß die chemische Kette

Nickel / Nickelbad / Zink,

in der stets Zink die Lösungsselektrode bildet, in Wirksamkeit tritt. Dies wird durch ein hohes Kathodenpotential erreicht, welches den Wert dieser chemischen Kette übersteigen muß. Andernfalls entstehen an Punkten zu kleinen Potentials zinkhaltige Lösungsschichten, aus welchen der Niederschlag dunkel ausfällt. Man

beobachtet dann z. B. in Vertiefungen solcher Zinkteile schwarze Streifen oder Flecken — ein Beweis dafür, daß die angewendete Badspannung zu klein war.

A. K. GRAHAM¹⁾ stellte fest, daß Zink bei höheren Stromdichten so rasch gedeckt wird, daß nach 70 Sekunden bei 5 A/dm² und nach 60 Sekunden bei 6 A/dm² das Potential des gedeckten Zinks genügend positiv wird, um die Gefahr des Inlösung-

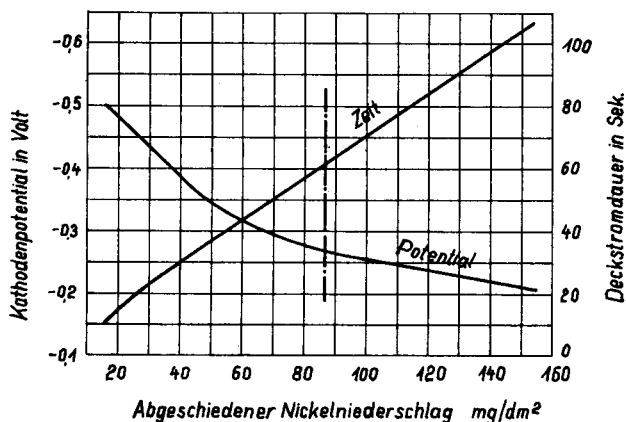


Abb. 366.

gehens auszuschalten. Wenn bei der Galvanisierung von Zink erst mit einer hohen Stromdichte gedeckt und dann in einem gewöhnlichen Nickelbad unter den üblichen Bedingungen weiter galvanisiert wird, sind kaum Schwierigkeiten zu befürchten. Abb. 366 gibt an, in welcher Weise das Potential mit der wachsenden Nickelschicht während der Periode des Deckens positiver wird. Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration

und Zusammensetzung des Bades auf die Lage und den Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven und auf das Streuvermögen führte M. R. THOMPSON²⁾ durch.

3. Das Arbeiten mit Zwischenschichten.

Als sicherste Arbeitsweise hat sich bisher immer eine Zwischenverkupferung oder Zwischenvermessung erwiesen. Allerdings muß auch das Kupferbad für diesen besonderen Zweck geeignet sein.

A. W. WALLBANK³⁾ empfiehlt zur Zwischenverkupferung von Zink und Zinkspritzguß ein Kupferbad folgender Zusammensetzung:

	Cyankupfer	18 g/l
	Cyannatrium	25 „
davon	freies Cyannatrium . . .	4,4 „
	Soda calc.	12 „
	Rochellesalz	50 „
	Temperatur	49–60°
	pH-Zahl	11,6–12,2
	Stromdichte	2,1 A/dm ²

Das Bad soll mechanisch bewegt und häufig gefiltert werden. Zur Vernicklung kann man die üblichen Nickelbäder oder Glanznickelbäder verwenden. Die Kupferzwischenschicht soll 7–8 μ stark sein.

Nachdem man Zink längere Zeit hindurch in Spezialbädern direkt vernickelt hatte, wendete man sich in den letzten Jahren wieder mehr der Zwischenverkupferung zu.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 347/58.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 47 (1925) S. 163/91.

³⁾ Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 375/8.

4. Bäder zur direkten Zinkvernicklung.

Die direkte Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß hat folgende Vorteile:

1. Das Auftreten farbiger Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wie bei Zwischenschichten aus Kupfer oder Messing ist nicht möglich.
2. Nickel diffundiert nicht in das Zink, wodurch der Niederschlag nicht brüchig werden kann.
3. Die Gefahr der Blasenbildung ist geringer.
4. Die direkte Vernicklung ist billiger.

a) Bäder auf Natriumsulfat- und Natriumeitratgrundlage. Wenn man einem einfachen Nickelbad größere Mengen Natriumsulfat zusetzt, so wird Zink das Nickel durch Kontaktwirkung viel langsamer ausfällen, weil der Nickelionengehalt durch Zurückdrängung der Dissoziation und durch Komplexbildung geringer geworden ist. Wenn dazu noch ein hoher Deckstrom tritt, so steigt das Abscheidungspotential des Nickels rasch auf einen Wert, welcher höher liegt als das Potential des Zinks, wodurch die Voraussetzung für eine normale elektrolytische Nickelabscheidung erfüllt ist. Eine Reihe von Rezepten für Zinkvernicklungsbäder, die im Fachschrifttum veröffentlicht wurden, enthalten deshalb Natriumsulfat (Glaubersalz), wie nachfolgende Tabelle zeigt.

	1	2	3	4	5	6
Nickelvitriol g/l	75	110	75	75	95	110
Natriumsulfat „	200	220	100	100	95	110–135
Ammoniumchlorid „	12	22	18	20	18	15–22
Borsäure „	10	22	18	15	15	15
p _H -Zahl	6,0–6,2	5,6–6,0	6,0–6,2	5,8–6,2		4,9–5,4
Temperatur °C		30	21	20	21–27	24–30
Stromdichte A/dm ²		1,5	1,3–2,7	1–2	1–4	2,4–3
Einhängezeit min		25				

Bad 1 wurde von L. WRIGHT und F. TAYLOR¹⁾ angegeben. Die Autoren empfehlen, Zink möglichst trocken zu polieren.

Bad 2 wurde von der United Chromium Corp. empfohlen.

Bad 3 wurde von A. W. WALLBANK²⁾ vorgeschlagen.

Bad 4 wurde von E. A. ANDERSON, C. E. REINHARD und W. W. KITTLEBERGER³⁾ empfohlen.

Bad 5 ist ein amerikanisches Rezept.

Bad 6 hat B. TRAUTMANN⁴⁾ angegeben.

Ähnlich wie Natriumsulfat verringern auch Zusätze von Natriumcitrat die Tendenz des chemischen Austausches von Nickel und Zink. Natriumcitrathaltige Bäder sollen auf Zink sogar besser schützende Niederschläge ergeben als natriumsulfathaltige Elektrolyte⁵⁾.

b) Alkalische Zinkvernicklungsbäder. Das DRP. 672996 (vom 12. 3. 1937, N. RUPP, Mannheim) schützt ein natriumcitrathaltiges Bad folgender Zusammensetzung:

¹⁾ Metal Ind., Lond. 42 (1933) S. 355/8, 405/6.

²⁾ Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 375/8.

³⁾ Metal Ind., Lond. 51 (1937) S. 389/92, 413/6.

⁴⁾ Z. Metall- u. Schmuckw.-Fabr. 17 (1936) Heft 10, S. 9/10.

⁵⁾ M. DE KAY THOMPSON u. F. C. JELEN: Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 141/8.

Nickelammonsulfat	100 g/l
Natriumsulfit, krist.	180 „
Natriumcitrat	10 „
Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,91)	200 g/l
Temperatur	50–60°
Stromdichte	1,5–2,0 A/dm ²
Einhängezeit	10–15 min
p _H -Zahl	7,5
Spez. Gewicht	15° Bé

Die schwach alkalische Reaktion dieses Bades soll jeglichen Angriff des Zinks verhindern.

Ein ähnliches Bad wird durch das A. P. 2069566 (v. 2. 2. 1937) der Zialite Corp., New York geschützt, welches praktisch wasserstofffreie Niederschläge liefern soll:

Nickelvitriol	120 g/l
Natriumpyrophosphat	64 „
Natriumbisulfit	2 „
Natriumcitrat	60 „
Citronensäure	15 „
Kochsalz	30 „
Ammoniak 28% mindestens	60 „
p _H	9,8
Temperatur	20–30°
Stromdichte	0,7–1 A/dm ² .

Auf dem Gebiete der Zinkvernicklung ist noch das F. P. 826432 (v. 7. 9. 1937) der Degussa zu nennen.

c) **Bäder auf Grundlage anderer Komplexbildner.** G. W. NICHOLS¹⁾ stellte fest, daß die chemische Ausfällung von Nickel aus seinen Lösungen durch Zink verzögert wird durch die Anwesenheit von Hydroxysäuren, Alkoholen und Dextrose. Lactate erwiesen sich in dieser Hinsicht als besonders wirksam. Bei 3,7–4,3 p_H gelang es dem Autor, aus lactathaltigen Nickelbädern einwandfreie und festhaftende Niederschläge zu erhalten. Unter 3,7 p_H werden die Niederschläge streifig und über 4,3 p_H weniger haftfest. Ammoniakalische Bäder werden mit Ammoniumlactat gepuffert, wobei durch die Puffersubstanz keinerlei Veränderung des Badwirkungsgrades eintritt. Das Verhältnis der milchsäuren Salze zum Nickelgehalt muß größer werden, wenn die Nickelkonzentration des Bades erhöht wird. Der gelbliche Ton der Niederschläge, wie er häufig bei citronensäuren Elektrolyten vorhanden ist, tritt bei Bädern, die milchsäure Salze enthalten, nicht auf.

Auch mit dem komplexbildenden Triäthanolamin wurden auf dem Gebiete der Zinkvernicklung interessante Versuche von C. J. BROCKMAN und J. P. NOWLEN²⁾ durchgeführt. Die Anwesenheit von Triäthanolamin in Nickelbädern scheint die Geschwindigkeit der Nickelionenwanderung zur Kathode zu verringern, wodurch die kathodische Stromausbeute sinkt. Zusätze von Borsäure erhöhen den Glanz der Niederschläge. Die Anwesenheit von Natriumsulfat verursacht eine Erhöhung der Leitfähigkeit und des Streuvermögens und verbessert ferner den Glanz und die Haftfestigkeit der Niederschläge. Nur Bäder auf Grundlage von Nickelchlorid geben grobkörnige und schwer polierbare Niederschläge. Obgleich die untersuchten Badzusammensetzungen auf reinem Zink sehr gute Niederschläge ergaben, konnten

¹⁾ Metal Ind., Lond. 43 (1933) S. 566/8; Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 265/70.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 541/51.

mit diesen Bädern auf Zinkspritzguß keine einwandfreien Vernicklungen hergestellt werden.

Die vorstehend angeführten Nickelbäder werden durchweg mit Wasser als Lösungsmittel angesetzt. Da sich im Wasser selbst stets freie Wasserstoffionen befinden, neigen solche Elektrolyte naturgemäß dazu, neben Nickel auch Wasserstoff abzuscheiden, auch wenn die Azidität gering ist. Nun gibt es noch andere Lösungsmittel für Salze, z. B. das Glycerin. MARINO benutzte reines Glycerin als Lösungsmittel für seine Bäder und behauptete, nicht nur festhaftende und homogene, sondern gleichzeitig auch glänzende Niederschläge dadurch erhalten zu haben. So löste er z. B. in etwa 70° warmem Glycerin 100 bis 120 g/l Nickelammonsulfat; man kann dem Bade noch Borsäure bis zu 10 %, dem Löslichkeitsmaximum der Borsäure in Glycerin, hinzulösen. Diese Bäder können nach beliebigen Gesichtspunkten in ihrer Zusammensetzung geändert werden, Hauptsache bleibt eben immer der vollkommene Ersatz des Wassers durch Glycerin. Die Bäder aus reinem Glycerin, ohne Verdünnung durch Wasser hergestellt, arbeiten am besten bei höheren Temperaturen. Um die Temperatur normal halten zu können, genügt es, anstatt unverdünnten Glycerins eine 15 % Glycerin übersteigende Lösung von Glycerin in Wasser zu benutzen. Man kann dann die gleichen Resultate bei niedrigerer Temperatur erzielen.

Nach dem DRP. 254820 von P. und Q. MARINO (v. 15. 2. 1912) wird zur Herstellung guter Nickelbäder eine Lösung von Kalium- oder Natriumglycerinborbenzoat neben dem zum Niederschlagen erforderlichen Metallsalz angewendet. Dieses Natriumglycerinborbenzoat wird durch Mischen gleicher Gewichtsteile von Natriumborglycerin und Natriumborbenzoat bereitet. Den geeigneten Elektrolyten stellt man in der Weise her, daß man die eigentlichen Metallsalze, wie z. B. Nickelsulfat, in einer wässrigen Lösung von Natriumglycerinborbenzoat auflöst, und zwar im Verhältnis $\frac{2}{3}$ Metallsalz zu $\frac{1}{3}$ der genannten Lösung.

5. Die Reinigung der Zinkvernicklungsbäder.

Im Laufe der Zeit reichern sich alle Zinkvernicklungsbäder mit Zink an, und zwar insbesondere dann, wenn stark profilierte Teile vernickelt werden. Wenn auch ein geringer Teil des gelösten Zinks mit dem Nickel auf der Ware wieder abgeschieden wird, so verbleibt doch der größte Teil im Bade, so daß sich von Zeit zu Zeit eine Reinigung erforderlich macht.

Bereits 0,3 g/l Zink wirken in kalten Nickelbädern schädlich; in warmen Bädern verursacht erst 1 g/l Zink streifige Niederschläge. Die Ausfällung des Zinks erfolgt am besten mit frisch gefälltem basischen Nickelcarbonat, nachdem der p_H -Wert des Bades zunächst auf 6,8 gestellt worden ist. Die Temperatur soll etwa 50° betragen.

G. Nickelbäder mit niedriger p_H -Zahl.

1. Phillips' grundlegende Arbeiten.

Bis zum Jahre 1930 galt es in der Galvanotechnik als selbstverständlich, daß man in Nickelbädern stets mit p_H -Werten über 5,0 arbeitete. Man hütete sich ängstlich davor, diesen Wert zu unterschreiten, weil man Poren und Blasen, sowie abblätternde Niederschläge befürchtete.

Einer zufälligen Beobachtung in den galvanischen Betrieben der General Motors Corp., Detroit ist es zu verdanken, daß mit diesem Vorurteil gründlich aufgeräumt wurde. W. M. PHILLIPS¹⁾ machte in dem genannten Werk eines Tages die

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 387/401; Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 393/6.

Beobachtung, daß Bäder, deren p_H -Wert infolge eines Meßfehlers bei 2,5 lag, besonders gut arbeiteten. Gebannt durch das bisherige Vorurteil, bezweifelte man zunächst diese Feststellung und überzeugte sich erst durch wiederholte Kontrollmessungen von der Richtigkeit des gefundenen Wertes. Damit war eine der wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Nickelabscheidung veröffentlicht worden¹⁾. Nicht mit Unrecht wird behauptet, daß die Bedeutung dieser Entdeckung nur noch mit der Einführung der Hochleistungsbäder durch WATTS im Jahre 1916 verglichen werden kann.

Angeregt durch diese überraschende Tatsache, bearbeitete PHILLIPS das neue Gebiet systematisch und stellte fest, daß das Arbeitsintervall von Hochleistungs-

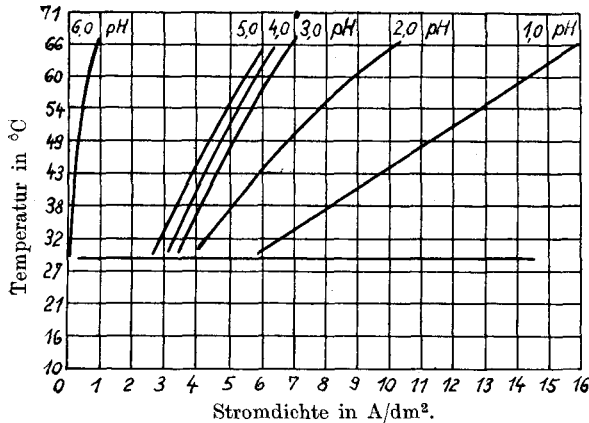


Abb. 367.

bei 49° und 5,0 p_H bei ca. 4,3 A/dm² liegt, während die Höchststromdichte bei 2,0 p_H etwa 6,8 A/dm² und bei 1,0 p_H gar 11,2 A/dm² beträgt: in der Tat eine überraschende Erweiterung des Arbeitsintervalls von Nickelbädern in der Richtung höherer Stromdichten!

Als Grundlage für diese Versuche diente das WATTSsche Nickelbad:

Nickelsulfat	240 g/l
Nickelchlorid	20 g/l
Borsäure	20 g/l.

Die Niederschläge wurden mit einer Schichtstärke von 12,5 μ abgeschieden.

Beim praktischen Arbeiten in Bädern mit niedriger p_H -Zahl wurden die nachfolgenden Vor- und Nachteile beobachtet:

Vorteile:

1. Man kann mit wesentlich höheren Stromdichten arbeiten, ohne die sich sonst hieraus ergebenden Nachteile, wie abblätternde oder verbrannte Kanten, befürchten zu müssen. Hierdurch wird die Einhängszeit verkürzt und die Anlage besser ausgenutzt.
2. Die Anoden lösen sich besser und gleichmäßiger.
3. Unter einem p_H -Wert von 3,0 kann keine Trübung des Bades auftreten, wie man sie sonst in der Praxis oft beobachtet.
4. Der Metallgehalt des Bades wird von den Anoden her, also nicht durch Zugabe von Verstärkungssalz regeneriert, was wirtschaftlicher ist, da Nickel in Form von Anoden billiger ist als in Form von Salzen. Ein Bad von 35000 Liter Inhalt z. B. arbeitete bei General Motors 18 Monate lang ohne jeglichen Salzzusatz.

¹⁾ Verfasser hat bereits im Jahre 1903 mit kongosauren Nickelbädern gearbeitet.

Nachteile:

1. Während der Zeit des Einarbeitens liefert das Bad porige Niederschläge, doch hört die Porenbildung später auf.
2. Die kathodische Stromausbeute ist geringer. Das Kurvenbild aus einer Arbeit MACNAUGHTANS¹⁾ (Abb. 368) illustriert den durch die Senkung des p_H -Wertes verursachten Abfall der kathodischen Stromausbeute auf ca. 85%. Der hiermit verbundene Nachteil eines vermehrten Stromverbrauchs ist geringfügig und fällt kaum störend ins Gewicht.
3. Die anodische Löslichkeit ist unter bestimmten Bedingungen zu groß; diesen Nachteil kann man durch Einhängen einer geeigneten Zahl von unlöslichen Bleianoden leicht ausgleichen.
4. Der p_H -Wert steigt verhältnismäßig rasch. Dieser Nachteil ist durch passende Wahl der Bleianodenoberfläche auszuschalten, wodurch es gelingt, den p_H -Wert des Bades weitgehend konstant zu halten. Außerdem kann der p_H -Wert in diesem Bereich ohne Schaden für den Niederschlag in weiten Grenzen schwanken, nämlich zwischen 1,0 und 2,5 p_H .
5. Da man in Nickelbädern von niedriger p_H -Zahl zweckmäßigerweise mit hohen Temperaturen arbeitet, muß das Material der Wanne und ihrer Auskleidung diesem Umstand angepaßt sein.
6. Glanzvernicklung bei niedriger p_H -Zahl ist nur bei Zimmertemperatur möglich.
7. Aus leicht verständlichen Gründen sind Bäder mit niedriger p_H -Zahl für die Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß nicht geeignet.

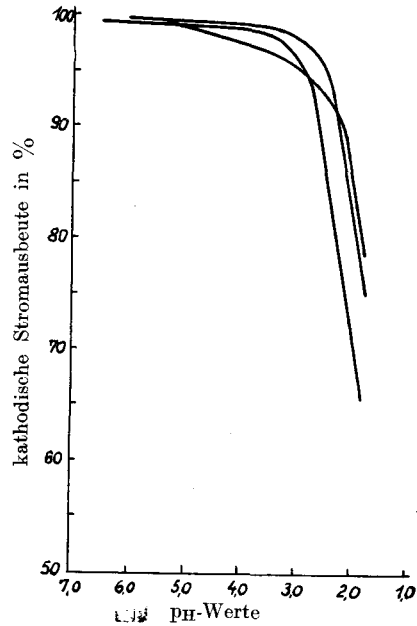


Abb. 368.

Über die Niederschläge aus Bädern niedrigen p_H -Wertes ist noch folgendes zu sagen:

1. Der gewährleistete Rostschutz ist besser als bei gewöhnlichen Niederschlägen gleicher Schichtstärke.
2. Die Niederschläge sind duktiler als Nickelniederschläge aus gewöhnlichen Bädern.

Bemerkenswert ist noch, daß bei General Motors im Jahre 1931 bereits 227 000 Liter Nickelbad mit niedriger p_H -Zahl arbeiteten.

2. Die Streufähigkeit in Bädern mit niedriger p_H -Zahl.

Mit der wichtigen Frage der Streufähigkeit dieser Badtype befaßten sich L. C. FLOWERS und I. C. WARNER²⁾ in einer ausführlichen Arbeit. Bereits H. E. HARING³⁾ hatte gezeigt, daß die Streufähigkeit gewöhnlicher Nickelbäder mit sinkendem p_H -Wert ebenfalls absinkt. Es war deshalb zu erwarten, daß Bäder mit niedriger p_H -Zahl besonders schlecht streuen würden. Die mit einer Haring-Zelle durchgeführten Streufähigkeitsmessungen ergaben folgendes:

1. Die Streufähigkeit von Nickelbädern mit niedriger und mit hoher p_H -Zahl nähert sich bei steigender Stromdichte einem gemeinsamen Grenzwert.

¹⁾ D. J. MACNAUGHTAN u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 27 (1931) S. 633/48.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 77/89.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

2. Mit steigender Stromdichte
sinkt die Streufähigkeit von Bädern mit hoher p_H -Zahl wenig.
steigt die Streufähigkeit von Bädern mit niedriger p_H -Zahl stark.
3. Mit steigender Temperatur
bleibt die Streufähigkeit bei hoher p_H -Zahl dieselbe.
bessert sich die Streufähigkeit bei niedriger p_H -Zahl wesentlich. Die gleiche Beobachtung machte auch R. HARR.
4. Mit steigendem Metallgehalt
sinkt die Streufähigkeit bei hoher p_H -Zahl kaum.
bessert sich die Streufähigkeit bei niedriger p_H -Zahl etwas.
5. Ein Vergleich von heißen Bädern mit hohem Nickelgehalt und hoher Stromdichte ergibt, daß Bäder mit niedriger p_H -Zahl Bädern mit hoher p_H -Zahl hinsichtlich Streufähigkeit etwas unterlegen sind.
6. Die Werte der Stromausbeute stimmen mit den Werten der Streufähigkeit gut überein: Bäder, in denen die Stromausbeute bei kleiner Stromdichte stark abfällt, zeigen auch schlechte Streufähigkeit.
7. Wenn die übrigen Arbeitsbedingungen dieselben bleiben, werden in konzentrierten Lösungen höhere Stromausbeuten erzielt als in Bädern geringerer Konzentration. Dieser Unterschied ist bei Bädern von niedriger p_H -Zahl sehr ausgesprochen.
8. Die Leitfähigkeit gewöhnlicher Nickelbäder steigt in dem Temperaturbereich von 25–70° linear.
9. Eine Änderung der p_H -Zahl von 5,6 auf 1,9 ändert die Leitfähigkeit der untersuchten Nickelbäder wenig.

FLOWERS und WARNER verwendeten für ihre Versuche Bäder folgender Zusammensetzung bei verschiedenen p_H -Werten:

1. Nickelsulfat	140 g/l
Ammoniumchlorid. . .	13 g/l
Borsäure	16 g/l
2. Nickelsulfat.	288 g/l
Nickelchlorid	30 g/l
Borsäure	46 g/l.

Zusammenfassend kann man über Nickelbäder mit niedriger p_H -Zahl folgendes sagen:

Die Streufähigkeit ist, verglichen mit der gewöhnlicher Nickelbäder, unter allen Arbeitsbedingungen deutlich geringer, kann aber durch Temperaturerhöhung wesentlich verbessert werden. Da man außerdem in solchen Bädern hauptsächlich mit hohen Stromdichten arbeitet, tritt dieser Nachteil nicht sonderlich in Erscheinung, weil die Streufähigkeit bei hohen Stromdichten gut ist.

Die lebhafte Wasserstoffentwicklung, welche infolge der geringen Stromausbeute an der Warenfläche auftritt, bewirkt ein gründliches Durchrühren des Bades in der Kathodenschicht, wodurch die örtliche Metallverarmung schnell ausgeglichen und die Mitabscheidung basischer Salze erschwert wird.

In einzelnen Fällen soll es möglich gewesen sein, Stromdichten bis zu 20 A/dm² anzuwenden.

Ein Nachteil dieser Badart liegt darin, daß auch dreiwertige Eisensalze in Lösung bleiben, da diese bei einem p_H -Wert von 2,5 oder darunter nicht ausfallen können. Um der Gefahr eines ständig wachsenden Eisengehaltes im Bade zu begegnen, ist es bei Bädern mit niedriger p_H -Zahl nötig, das Eisen von Zeit zu Zeit auszufällen, zumal da Eisen-(3)-ionen das Streuvermögen erheblich vermindern. Auch Wasserstoffsuperoxyd wirkt im gleichen Sinne einer Verminderung der Streufähigkeit.

Die Bäder arbeiten bei Einhaltung der erforderlichen Bedingungen mindestens ebenso gut wie normale Nickelbäder. Wenn beim Arbeiten mit Nickelbädern von niedriger p_H -Zahl Mißerfolge auftreten, so sind diese meist darauf zurückzuführen, daß der Praktiker seine Arbeitsweise den geänderten Verhältnissen nicht richtig angepaßt hat.

Verschiedene Rezepte sehen für solche Nickelbäder auch einen Borsäurezusatz vor. Dieser ist zwecklos, da Borsäure nur bis zu einem p_H -Wert von etwa 4,5 zu puffern vermag. Geringfügige Chloridzusätze sind auch bei diesen Bädern zur Gewährleistung einer ausreichenden anodischen Löslichkeit unerlässlich. Die Feinstruktur der Niederschläge ist faserförmig bzw. säulenförmig.

3. Die Anwendung besonders hoher Stromdichten.

Eine interessante Arbeit über die Struktur und Eigenschaften von Nickelniederschlägen, die bei besonders hohen Stromdichten zur Abscheidung gelangten, führten W. BLUM und CH. KASPER¹⁾ durch. Die Arbeit wurde angeregt durch das immer mehr steigende Bedürfnis, Niederschläge bei möglichst hohen Stromdichten möglichst rasch abzuscheiden. Infolgedessen setzte man sich zur Aufgabe, die Abscheidungsverhältnisse nur oberhalb 20 A/dm² zu studieren. Das Ziel war die Abscheidung duktiler, glatter Niederschläge selbst bei diesen hohen Stromdichten. Im besonderen waren die Versuche auf die Eignung der Niederschläge im Druckgewerbe ausgerichtet. Es ergab sich hierbei, daß die Gegenwart von Chloriden stets harte Niederschläge hervorrief, während THOMAS und BLUM, MACNAUGHTAN, GARDAM und HAMMOND feststellten, daß Chloride den Niederschlag bei niedrigen Stromdichten weicher machen, was mit der allgemeinen Erfahrung in der Praxis übereinstimmt.

Die Versuche wurden bei 1–2 p_H und einer Temperatur von ca. 102° durchgeführt. Nachfolgende Tabelle faßt die recht interessanten Versuchsergebnisse zusammen.

	Versuchsreihe												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nickelchlorid g/l	562	562	562	562	562	140	140	—	—	—	—	—	—
Nickelsulfat g/l	—	—	—	—	—	356	356	475	475	475	475	475	475
Borsäure g/l	—	—	—	—	43	—	43	—	—	—	—	—	43
p_H -Zahl	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1,6	1
Stromdichte A/dm ²	22	30	45	30	30	30	30	22	30	30	42	30	30
Versuchsdauer h	3	2	1,6	2	2	2	2	5	2	3	0,7	2	3
Schichtstärke mm	0,54	0,63	0,72	0,64	0,64	0,54	0,54	0,77	0,43	0,63	0,23	0,53	0,66
Kathodische Stromausbeute . %	65	85	100	85	85	70	70	55	55	55	65	70	60
Zerreißfestigkeit kg/mm ²	64	71	74	68	67	62	71	41	44	42	48	46	38
Dehnbarkeit (bei einer Prüflänge von 5 cm)													
maximal	8	8	8	7	6	18	8	24	23	26	9	5	13
durchschnittlich	8	6	7	6	6	12	8	23	19	25	9	5	13
Härte													
nach Brinell	178	227	196	219	194	171	195	127	123	124	122	170	117
nach Vickers	—	201	195	—	186	172	—	—	118	—	—	—	116
Struktur	fein	fein	fein	fein	fein	fein	fein	grob	grob	grob	grob	grob	grob
Oberflächenbeschaffenheit	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt	glatt	rauh	rauh	rauh	rauh	rauh	rauh

¹⁾ Metal Ind., Lond. 46 (1935) S. 489/92.

4. Bäder auf Chloridgrundlage.

a) **Entwicklung.** Chlornickelbäder sind auf dem Gebiete der elektrolytischen Nickelraffination schon seit vielen Jahren bekannt. Die Verfahren von HOEPFNER, SAVELSBERG-WANNSCHOFF und BROWN bedienen sich solcher Bäder, welche in besonderem Maße die Abscheidung dicker Niederschläge gestatten. In der Galvanotechnik herrschte bisher das Vorurteil, daß Niederschläge aus chloridreichen Bädern grobkristallin und undicht ausfallen und aus diesem Grunde für Zwecke der Oberflächenveredlung und des Korrosionsschutzes ungeeignet sind.

Erst die Forschungsarbeit der Amerikaner W. A. WESLEY und J. W. CAREY¹⁾ räumte im Jahre 1939 mit diesem auf unvollständige Kenntnis der Verhältnisse gegründeten Vorurteil auf und zeigte durch ausföhrliche Untersuchungen, daß sich Chloridbäder auch für galvanotechnische Zwecke eignen und insbesondere bei Anwendung hoher Stromdichten Vorteile bringen.

WESLEY und CAREY verwendeten für ihre Versuche ein Bad folgender Zusammensetzung:

Nickelchlorid	300 g/l
Borsäure	30 g/l

und arbeiteten unter folgenden Bedingungen:

Temperatur	55–56°
p _H -Zahl	1,0–4,0
Stromdichte	5–10 A/dm ² .

Bei 10 A/dm² und 1,5 p_H konnten halbglänzende Niederschläge erhalten werden. Die Vor- und Nachteile dieses Bades werden wie folgt zusammengefaßt:

b) **Vorteile des Chloridbades.** 1. Niedrige Badspannung. Die in der Galvanotechnik üblichen Stromquellen liefern im allgemeinen höchstens 12 Volt. In gewöhnlichen Nickelbädern kann man bei dieser Spannung höchstens mit 5,4 A/dm² arbeiten, in Chloridbädern jedoch ist bei der gleichen Spannung eine Stromdichte von 10,8 A/dm² zu erreichen. Wenn man das bisher übliche Sulfatbad durch das Chloridbad ersetzt, kann man 50% der Stromkosten sparen. Obwohl die Stromkosten bei der Galvanisierung nicht die gleiche Rolle spielen wie bei der Raffination, ist dieser Punkt wegen der erforderlichen kleineren Aggregate trotzdem beachtenswert. Abb. 369 erläutert die Ersparnis an Spannung anschaulich bei 54° und 4,0 p_H.

2. Einfaches Polieren. Die Niederschläge aus Chloridbädern sind glatter und feinkörniger, deshalb sinken die Kosten für das Polieren mit steigendem Chloridgehalt im Bade.

3. Nur geringe Randknoten bei starken Niederschlägen. Die größere Glätte starker Niederschläge läßt die knotenartigen Auswüchse an den Kanten sich weniger rasch bilden.
4. Leichte Badkontrolle. Die Lösung ist sehr leicht zu analysieren, da sie nur zwei Bestandteile enthält; außerdem ist der Arbeitsbereich, in dem man noch gute Niederschläge erhalten kann, sehr weit.
5. Poren bilden sich weniger leicht. Zusätze von Oxydationsmitteln zur Verhütung der Porenbildung sind nur bei neu angesetzten Bädern nötig.
6. Größere kathodische Stromausbeute. Die kathodische Stromausbeute der Chloridbäder (I) ist unter allen Arbeitsbedingungen größer als jene der Sulfatbäder (II), wie Abb. 370 graphisch erläutert. Insbesondere liegt die Stromausbeute bei niedriger p_H-Zahl in Chloridbädern nicht unbeträchtlich höher.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 75 (1939) S. 209/36.

7. Keine Kühlung bei hohen Stromdichten. Infolge der höheren Leitfähigkeit ist die JOULESche Wärmebildung in Chloridbädern erheblich geringer als in Sulfatbädern.

e) **Nachteile des Chloridbades.** Der Hauptnachteil des Chloridbades liegt in der Aggressivität der Lösung. Blei korrodiert darin sehr rasch. Früher wäre das ein großer Nachteil gewesen; heute bieten mit Kunststoff oder Hartgummi ausgekleidete Stahlwannen einen Ausweg. Siliciumreiches Eisen kann für Pumpen und andere gegossene Anlagenteile verwendet werden. Die Tatsache, daß Niederschläge

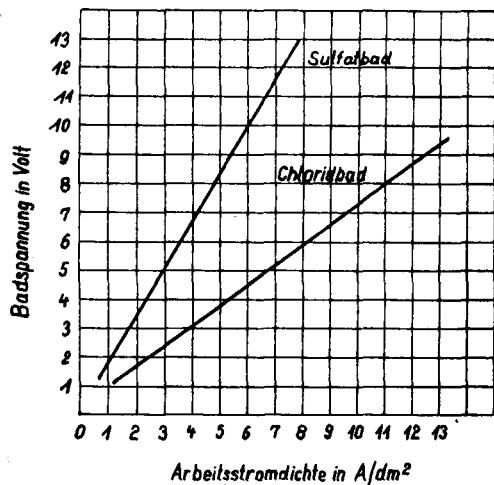


Abb. 369.

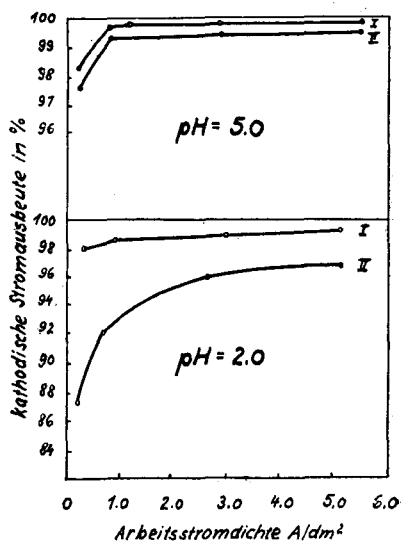


Abb. 370.

aus Chloridbädern härter und spröder sind, mag für gewisse Verwendungszwecke ein Nachteil sein, für die meisten Zwecke jedoch ist die größere Dichtigkeit des Niederschlages ein Vorteil. Nickelchlorid und Salzsäure sind etwas teurer als Nickelsulfat und Schwefelsäure, doch ist dieses nur ein geringer Nachteil.

d) **Zusammenfassung.** Es ist sehr wohl möglich, daß beim weiteren Studium von Bädern, welche Sulfate und Chloride enthalten, eine mittlere Zusammensetzung gefunden wird, welche weniger leicht angreift als das Chloridbad und duktilere Niederschläge liefert, dabei aber gleichzeitig die Vorteile des sulfatfreien Bades in großem Ausmaß besitzt. Auf jeden Fall zeigt diese Arbeit, daß die Anwendung höherer Chloridgehalte erfolversprechend ist und weiter erforscht werden sollte.

5. Die Kontrolle des p_H -Wertes in Bädern mit niedriger p_H -Zahl.

Die Kontrolle des p_H -Wertes dieser Nickelbäder wird man am einfachsten auf kolorimetrischem Wege durchführen, zumal es gerade hier nach den Beobachtungen PHILLIPS' auf höchste Genauigkeit nicht ankommt. Für diese Zwecke hat sich besonders auch in USA. das LPW-Peha-Papier gut eingeführt. L. C. PAN¹⁾ empfiehlt, den Säuregehalt von Bädern mit niedriger p_H -Zahl durch Titration mit 0,1 n Ammoniak und Methylrot als Indikator zu bestimmen, und beschreibt eine hierfür geeignete Arbeitsweise. Der erforderliche Zusatz an konzentrierter Schwefelsäure wird dann aus einer besonderen Tabelle berechnet.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 385/92.

Für ein Bad aus

Nickelvitriol	278 g/l
Nickelchlorid	30 g/l
Borsäure	2 g/l

wurden z. B. folgende Zusammenhänge gefunden:

p _H -Zahl	Säuregehalt in cm ³ 5proz. H ₂ SO ₄ auf 100 Liter
4,4	0
2,6	50
2,25	70
2,0	132
1,85	226
1,6	310
1,5	410
1,25	712

Für Bäder anderer Zusammensetzung hat diese Tabelle nur annähernde Gültigkeit.

H. Nickelbäder anderer Art.

1. Alkalische Nickelbäder.

Nach Versuchen BALLAYS¹⁾ kann man durch Zusätze von Citronensäure und deren Alkalisalzen zu Nickelsulfatlösungen die Ausscheidung von Hydroxyden und basischen Salzen verhindern, so daß brauchbare Niederschläge bei allen p_H-Zahlen zwischen 3,5 und 10 und bei Stromdichten bis zu 10 A/dm² hergestellt werden können. Glykol- und Milchsäurezusätze haben einen ähnlichen Einfluß, doch bildet sich mit Ammoniumlactat nach und nach eine kristallinische Ausscheidung, die wahrscheinlich Nickellactat ist. Äpfel- und Weinsäure, Traubenzuckersäure, Malzzuckersäure und Glycerin wirken dagegen auf die Ausscheidung von Hydroxyden und basischen Salzen nicht hemmend.

Über die Arbeitsweise eines Bades mit 20,8 g/l Nickel, 6,3 g/l Ammoniumionen, 6 g/l Chlorid und einem Zusatz von 150 g eines neutralen Natriumcitrates machte BALLAY nähere Angaben. Der p_H-Wert wurde durch Zugabe von Ammoniak allmählich von 3,6 auf 9,8 erhöht. Die Arbeitstemperatur betrug 40° und die Stromdichte 2–10 A/dm². Die Versuche ergaben, daß die Überzüge im alkalischen Bereich etwas spröde sind. Bei häufigen Dauerverformungen nimmt die Rißbildung zu. Bei einem p_H-Wert von 9,5 wurden Überzüge von über 0,5 mm Stärke auf einer Messingkathode bei 40° und 10 A/dm² erhalten. Bei verschiedenen p_H-Werten wurden nachfolgende kathodischen Stromausbeuten ermittelt:

Temperatur °C	Stromdichte A/dm ²	p _H -Zahl	anodische Stromausbeute %	kathodische Stromausbeute %
41	2,2	5,0	100	59,2
41	2,1	7,0	100	90,0
40	2,1	9,6	88	94,2

In einem stark ammoniakalischen Bade der vorstehend erwähnten Zusammensetzung wurde bei 50° und 1,1 A/dm² eine kathodische Stromausbeute von 82% beobachtet.

Zu den ammoniakalischen Citratbädern gehören auch die durch das DRP. 672 996²⁾ und durch das A.P. 2 069 566³⁾ geschützten Elektrolyte. Diese zur Vernicklung von

¹⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 198 (1939) S. 1494/6.

²⁾ Vom 12. 3. 1937, N. Rupp, Mannheim.

³⁾ Vom 2. 2. 1937, Zialite Corp.

Zink gedachten Bäder wurden im vorhergehenden Kapitel beschrieben. Auch alkalische Nickelbäder auf Äthanolamgrundlage wurden im Kapitel über Zinkvernicklung erwähnt. Über alkalische Nickelbäder mit gutem Streuvermögen berichteten F. C. MATHERS, G. F. WEBB und C. W. SCHAFF¹⁾.

2. Nichtwässrige Nickelbäder.

Über die Abscheidung von Nickel aus nichtwässrigen Lösungen arbeiteten L. F. AUDRIETH und H. W. NELSON²⁾. Ihre Veröffentlichung gibt einen Überblick über die nichtwässrigen Lösungsmittel und im Anhang eine Literaturzusammenstellung.

Eine Lösung von 1,16 g Nickelrhodanid in 40 cm³ reinem Ammoniak soll bei 1,25 V, 21 mm Elektrodenabstand und 0,05 A/dm² festhaftende Nickelniederschläge von platinähnlichem Glanz geben³⁾.

3. Bromid- und Jodidlösungen.

Lösungen von Nickelbromid und Nickeljodid ergeben im schwach angesäuerten Zustand bei der Elektrolyse einen sehr reinen Nickelniederschlag; aus neutralen Bädern wird ein Hydroxyd abgeschieden⁴⁾.

I. Streufähigkeit, Leitfähigkeit, p_H-Zahl und Stromausbeute in Nickelbädern.

1. Die Streufähigkeit.

Streufähigkeit, Streukraft oder Streuvermögen nennt man bekanntlich die Eigenschaft eines Bades, auf profilierten Gegenständen eine möglichst gleichmäßige Niederschlagsverteilung zu bewirken. Nachfolgend werden die Einflüsse der verschiedenen Arbeitsbedingungen und Badzusätze auf die Streufähigkeit von Nickelbädern kurz zusammengefaßt.

Physikalische Faktoren:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| a) Steigende Temperatur | verbessert bei hoher und niedriger p _H -Zahl die Streufähigkeit nach HARR ⁵⁾ .
verschlechtert die Streufähigkeit nach HARING ⁶⁾ .
verschlechtert die Streufähigkeit nach PORTEVIN ⁷⁾ .
In Schnellvernicklungsbädern mit hohem Nickelgehalt und niedrigem Leitsalzgehalt kann eine merkliche Verbesserung der Stromverteilung durch Erhöhung der Temperatur nicht erzielt werden ⁸⁾ . |
| b) Badbewegung | verringert bei einer allgemeinen Bewegung des Bades die Streufähigkeit ⁶⁾ .
verbessert bei örtlicher Badbewegung an den Stellen hoher Stromdichte die Streufähigkeit ⁶⁾ . |
| c) Starker Pufferungsgrad | verschlechtert die Streufähigkeit ⁶⁾ . |
| d) Steigende p _H -Zahl | verbessert die Streufähigkeit ⁶⁾⁹⁾ . Nähere Einzelheiten über die Streufähigkeit bei niedrigem p _H -Wert bringt das Kapitel über Nickelbäder mit niedriger p _H -Zahl. |

¹⁾ Metal Clean. Finish. 6 (1934) S. 412/9.

²⁾ Chem. Reviews 8 (1931) S. 335/52.

³⁾ H. S. BOOTH u. M. MERLUB-SOBEI: J. phys. Chem. 35 (1931) S. 3303/21.

⁴⁾ C. CHARMETANT: C. R. Acad. Sci., Paris 201 (1935) S. 1174/6.

⁵⁾ R. HARR: Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 249/64.

⁶⁾ H. E. HARING: Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

⁷⁾ A. M. PORTEVIN: Metal Progr. 31 (1937) S. 172/3.

⁸⁾ E. MANTZELL: Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 174/86.

⁹⁾ R. HARR: Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 425/48.

- e) Steigender Gehalt an dreiwertigem Eisen vermindert die Streufähigkeit beträchtlich¹⁾.
 f) Steigender Gehalt an zweiwertigem Eisen ist ohne Einfluß auf die Streufähigkeit¹⁾.

Chemische Faktoren:

- g) Steigender Metallgehalt verbessert die Streufähigkeit bei niedriger p_H -Zahl¹⁾.
 vermindert die Streufähigkeit bei hoher p_H -Zahl¹⁾.
 verbessert die Streufähigkeit nach HARING²⁾.
 vermindert die Streufähigkeit nach PORTEVIN³⁾.
 h) Steigender Chloridgehalt vermindert die Streufähigkeit²⁾.
 i) Steigender Borsäuregehalt vermindert die Streufähigkeit⁶⁾.
 j) Steigender Fluoridzusatz vermindert die Streufähigkeit²⁾.
 k) Natriumsulfatzusatz verbessert die Streufähigkeit bei hoher und niedriger p_H -Zahl⁶⁾⁵⁾, weil durch dieses Salz die Stromausbeute bei niedrigen Stromdichten verbessert wird.
 l) Magnesiumsulfatzusatz verbessert die Streufähigkeit bei hoher p_H -Zahl⁵⁾.
 verringert die Streufähigkeit bei niedriger p_H -Zahl⁵⁾.
 m) Aluminiumsulfatzusatz verringert die Streufähigkeit bei hoher und niedriger p_H -Zahl⁵⁾.
 n) Zusatz von Oxydationsmitteln verschlechtert die Streufähigkeit durch depolarisierende Wirkung auf die Wasserstoffabscheidung⁴⁾.

Elektrochemische Faktoren:

- o) Steigende Leitfähigkeit verbessert die Streufähigkeit; die höchsten Werte der Streufähigkeit kann man nur durch Erhöhung der Badleitfähigkeit erzielen¹⁾.

Die Versuche MANTZELLS in einem Nickelchlorür-Ammonchloridbad zeigten, daß bei fortgesetzter Erhöhung der Leitfähigkeit die Streukraft eines Bades nicht in gleichem Maße zunimmt, sondern daß von einem gewissen Punkt an eine Stabilisierung eintritt. Eine vollkommene Homogenisierung des Stromlinienfeldes wird dabei nicht erreicht. Dieses Versuchsergebnis spricht für die von MANTZELL bereits in einer früheren Arbeit vertretene Anschauung, daß sich die Stromverteilung in einem Elektrolyten aus der Wechselwirkung von Polarisierung und Leitfähigkeit ergibt und keinesfalls eine einseitige Funktion der Leitfähigkeit allein darstellt⁴⁾.

- p) Steigende Polarisierung verbessert die Streufähigkeit.
 q) Hohe Stromausbeute verbessert die Streufähigkeit insbesondere dann, wenn sie auch bei niedrigen Stromdichten vorhanden ist²⁾.

Nach der Ansicht MANTZELLS⁴⁾ ist der Einfluß der Stromausbeute auf die Streufähigkeit im allgemeinen nicht so groß, als auf Grund der Messungen von HARING und BLUM angenommen werden könnte. In Nickelbädern von hoher p_H -Zahl und normaler Nickelionenkonzentration kommt er gar nicht zur Geltung; Polarisierung und Leitfähigkeit bleiben hier die allein bestimmenden Faktoren. Nur bei Citrat- und Ammonsulfatbädern mit geringer Nickelionenkonzentration macht sich die Wirkung der Stromausbeute stärker bemerkbar, und zwar in dem Sinne, daß die Streufähigkeit, namentlich bei niedrigen Stromdichten, sehr stark herabgesetzt wird.

- r) Steigende Arbeitsstromdichte verbessert die Streufähigkeit schlecht streuender Bäder²⁾ und verschlechtert die Streufähigkeit gut streuender Bäder²⁾.
 verbessert die Streufähigkeit bei niedriger p_H -Zahl¹⁾.
 verschlechtert die Streufähigkeit bei hoher p_H -Zahl¹⁾.

¹⁾ R. HARR: Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 249/64.

²⁾ H. E. HARING: Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

³⁾ A. M. PORTEVIN: Metal Progr. 31 (1937) S. 172/3.

⁴⁾ E. MANTZELL: Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 174/86.

⁵⁾ R. HARR: Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 425/48.

⁶⁾ M. SCHLÖTTER: Techn. Zbl. prakt. Metallbearb. 44 (1934) S. 71/2.

In Bädern mit niedriger p_H -Zahl ist die Stromdichte von starkem Einfluß auf die Metallverteilung. Erhöhung der Temperatur und des Nickelgehaltes vermindern den Einfluß der Stromdichte; dieser kommt gänzlich zum Verschwinden, wenn die Stromdichte 2 A/dm^2 überschreitet. Nach Versuchen des Verfassers nimmt die relative Streufähigkeit mit steigender Stromdichte ab, während die absolute Streufähigkeit zunimmt; d. h. in Prozent ausgedrückt wird sich in den Vertiefungen profilierter Teile, verglichen mit den vorderen Partien, weniger abscheiden; mengenmäßig aber wird an diesen Stellen in der gleichen Zeit bei hoher Stromdichte insgesamt mehr Metall zur Abscheidung gelangen. Doch hat auch dieses eine Grenze, aus welchem Grunde z. B. von CANNING empfohlen wird, in normalen Schnellnickelbädern bei $32-35^\circ$ nicht über $2,6 \text{ A/dm}^2$ zu gehen. Nach HARR¹⁾ beeinflusst eine Erhöhung der Stromdichte in heißen Nickelbädern von 60° die Streufähigkeit zwischen $1,9$ und $2,8 \text{ A/dm}^2$ bei jeder p_H -Zahl sehr ungünstig.

- s) Steigender Elektrodenabstand verbessert die Streufähigkeit, doch ist die Beziehung nicht linear.

Vorstehende Tabelle gibt ein zusammengedrangtes und abgerundetes Bild über die Ergebnisse der neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Streufähigkeit von Nickelbädern. Wenn sich die Autoren in einzelnen Punkten manchmal widersprechen, so ist das bei der Verschiedenheit der angewendeten Methoden zur Messung der Streufähigkeit nicht verwunderlich. Auf jeden Fall deuten Widersprüche darauf hin, daß der Einfluß der in Frage kommenden Arbeitsbedingungen auf die Streufähigkeit nicht ausgesprochen groß ist, während die Richtigkeit der übereinstimmenden Befunde durch die Verschiedenheit der angewendeten Meßmethoden noch bekräftigt wird.

Nachfolgend seien einige interessante Ergebnisse aus der Fülle der Arbeiten über die Streufähigkeit von Nickelbädern herausgegriffen.

Die Abbildungen 371 und 372 sind der graphische Ausdruck der wichtigen von HARING²⁾ gefundenen Tatsache, daß die kathodische Stromausbeute die Streukraft von Nickelbädern in entscheidender Weise bestimmt. Ausgangspunkt für die in diesen Kurven zusammengefaßten Werte sind nachfolgende Badzusammensetzungen gewesen:

- | | |
|----------------------------|---------|
| 1. Nickelchlorid | 119 g/l |
| Ammonchlorid | 13 g/l |
| 2. Nickelsulfat | 140 g/l |
| Ammonchlorid | 13 g/l |
| p_H -Zahl | 6,5 |

¹⁾ R. HARR: Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 425/48.

²⁾ H. E. HARING: Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 107/31.

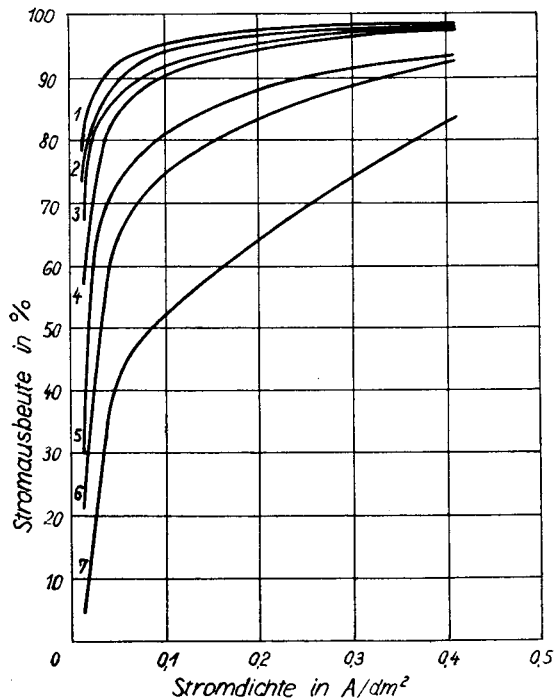


Abb. 371.

3. Bad wie 2 mit 5,7 p_H
4. Bad wie 2 mit 4,5 p_H
5. Nickelsulfat. 140 g/l
Ammonsulfat 17 g/l
6. Bad wie 3, aber bewegt
7. Bad wie 3 + Wasserstoffsuperoxyd 30% 1 cm²/l.

Die beiden Darstellungen zeigen deutlich, daß sich die Streukraft nach der Stromausbeute richtet. Weiter geht daraus hervor:

1. Erhöhung der p_H -Zahl verbessert die Streufähigkeit.
2. Chloridbäder streuen besser als Sulfatbäder.
3. Badbewegung und Oxydzusätze verringern die Streufähigkeit.

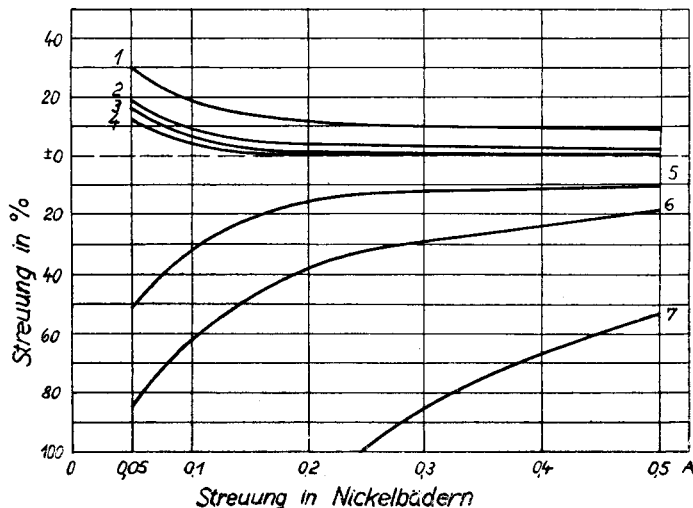


Abb. 372.

G. E. GARDAM¹⁾ machte den Versuch, das Streuvermögen aus der Stromverteilung, der Kathodenpolarisation, der Stromdichte und der kathodischen Stromausbeute auf Grund der Versuche von HARING und BLUM zu berechnen, wobei er das Streuvermögen durch eine sogenannte „Streuzahl“ ausdrückte. Die mathematisch gefundenen Beziehungen prüfte er an handelsüblichen Bädern nach und fand sie bestätigt.

An sonstigem Schrifttum über die Streufähigkeit in Nickelbädern wäre noch zu nennen der Aufsatz WILHELMS²⁾ über den Einfluß des Badwiderstandes, der Stromausbeute und der Stromspannungskurve auf die Streukraft, sowie die Arbeit von L. E. und V. E. GRANT³⁾.

2. Die Leitfähigkeit.

Mit dem Wort Leitfähigkeit faßt man bei Nickelbädern zwei verschiedene Eigenschaften zusammen:

a) Die Leitfähigkeit als physikalische Elektrolytkonstante, deren zahlenmäßiger Ausdruck die spezifische Leitfähigkeit ist. Es ist also dieselbe Eigenschaft, die man auch sonst in der Elektrochemie als Leitfähigkeit bezeichnet.

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 34 (1938) S. 698/711.

²⁾ Metallwarenind. 30 (1932) S. 178/80, 249/51.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 275/8, 325/7.

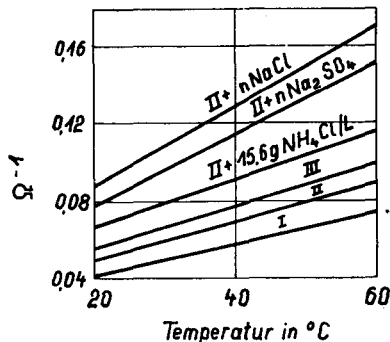
b) Die Leitfähigkeit als elektrochemische Badkonstante, deren zahlenmäßiger Ausdruck die unter vergleichbaren Verhältnissen an den Elektroden auftretende reine Badspannung ist. Diese Eigenschaft wird hauptsächlich durch die Aktivität der Nickelanode, d. h. durch den Polarisationsgrad der anodischen Auflösung und nur zum kleinen Teil durch die unter a) gekennzeichnete physikalische Leitfähigkeit bestimmt.

„Leitsalze“ im ersten Sinne sind alle Salze, welche imstande sind, die spezifische Leitfähigkeit zu erhöhen.

„Leitsalze“ im zweiten Sinne sind hauptsächlich die Chloride und darüber hinaus alle Salze, deren Anionen den anodischen Auflösungsvorgang aktivieren. Über die Wirkungen der Leitsalze zweiter Art enthalten die Kapitel über den „elektrochemischen Mechanismus der Nickelauflösung“¹⁾ und über „Anoden“ (V, B) Näheres. In diesem Abschnitt mag nur einiges über die Leitfähigkeit der ersten Art gesagt sein.

Der Gehalt an Nickelsulfat schwankt in den Bädern der Praxis zwischen 90 und 100 g/l, was einem Metallgehalt von etwa 19–20 g/l entspricht. Wegen der schwächeren Dissoziation des Nickelsulfats in konzentrierten Lösungen ändert sich die Leitfähigkeit mit dem Nickelsalzgehalt nur wenig; deshalb müssen zur Erhöhung der Leitfähigkeit stärker dissoziierte Leitsalze mit Kationen von großer Wanderungsgeschwindigkeit zugesetzt werden.

Zwischen 25 und 75° steigt die Leitfähigkeit von Nickelbädern fast linear an. Bei Temperaturerhöhung von 30 auf 60° wird die Leitfähigkeit des betreffenden Nickelbades um etwa die Hälfte größer. Die Abb. 373 nach MANTZELL²⁾ erläutert graphisch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur in Schnellvernicklungsbädern.



- I. 220 g NiSO_4 + 21 g NiCl_2 + 20 g H_3BO_3
 II. 350 g NiSO_4 + 21 g NiCl_2 + 20 g H_3BO_3
 III. 620 g NiSO_4 + 21 g NiCl_2 + 20 g H_3BO_3

Abb. 373.

3. Die p_{H} -Zahl.

a) Geschichtliches und Grundsätzliches. Die Bedeutung und die Messung des p_{H} -Wertes ist bereits früher³⁾ ausführlich behandelt worden. An dieser Stelle mag nur das auf Nickelbäder Bezügliche in kurzen Zügen Erwähnung finden.

Die Notwendigkeit der Säureprüfung in Nickelbädern ist schon lange bekannt. Die ersten Galvaniseure halfen sich damit, daß sie die Reaktion ihres Bades durch Schmecken mit der Zunge kontrollierten. Später wurden Lackmuspapier und Kongo-papier zur Säurekontrolle angewendet. Es galt dabei als Regel, daß blaues Lackmuspapier bei richtiger Badreaktion rötlich-violett gefärbt wird. Rotes Lackmuspapier darf nicht gebläut werden, andernfalls reagiert das Bad „alkalisch“. Rotes Kongo-papier darf nicht gebläut werden, weil das Bad sonst zu sauer ist. Diese Art der Säureprüfung war, wie allgemein bekannt, reichlich ungenau, weil der Umschlag nach rötlich-violett einen ziemlich großen p_{H} -Bereich umfaßt. Außerdem hängt der beobachtete Farbton auch sehr von der Präparation und Lagerung des Papieres ab.

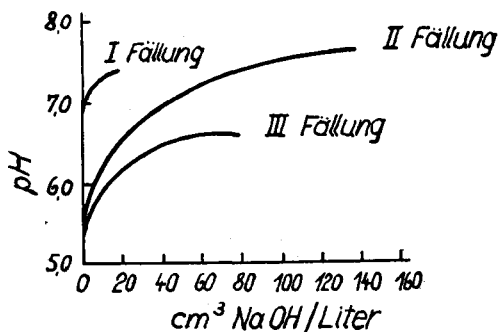
¹⁾ Siehe S. 423.

²⁾ Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 174/86.

³⁾ Siehe S. 239.

Aus diesem Grunde betonte HOGABOOM¹⁾ schon 1916 die Notwendigkeit einer genauen Bestimmung der Acidität in Nickelbädern. 1922 fand THOMPSON, daß die kolorimetrische Methode SÖRENSEN für Nickelbäder geeignet ist, und führte den von SÖRENSEN vorgeschlagenen Begriff der p_H -Zahl auch in die Galvanotechnik ein. Er empfahl als Indikatoren Bromphenolblau, Methylrot und Bromkresolpurpur für die p_H -Bereiche 3,1–5,0; 4,05–5,95 und 5,3–7,2. Als günstigster p_H -Wert für Nickelbäder wurde damals der Bereich von 5,5–6,5 p_H gefunden.

Bereits W. BLUM und N. BEKKEDAHL²⁾ haben festgestellt, daß die kolorimetrisch gefundenen p_H -Meßwerte mit den Werten der Chinhydronelektrode nicht übereinstimmen; diese sind ihrerseits wieder von den mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Werten verschieden. Bekanntlich wird sowohl die kolorimetrische



- I. 120 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 II. 70 g/l NiSO_4 , 21 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8 g/l KCl.
 III. 240 g/l NiSO_4 , 30 g/l H_3BO_3 , 19 g/l KCl.

Abb. 374.

Messung als auch die Chinhydromethode durch stärkere Salzgehalte in der zu prüfenden Lösung gestört. Nach den praktischen Erfahrungen fallen kolorimetrische Meßwerte um 0,3–0,6 p_H zu hoch aus, während die mit der Chinhydronelektrode gefundenen Zahlen um 0,05 p_H zu hoch liegen. Am genauesten und sichersten wird man den p_H -Wert immer noch mit kolorimetrischen Methoden ermitteln, welche vorher unter Berücksichtigung des Salzfehlers, des Metallfehlers usw. auf eine bestimmte Art von Lösungen, z. B. auf Nickelsalzlösungen, mit Hilfe der

Wasserstoffelektrode geeicht wurden. Dieses ist der Fall beim LPW-Peha-Papier, welches auch dann noch brauchbare Werte liefert, wenn die Chinhydromethode infolge der Anwesenheit von oxydierenden Mitteln (z. B. Wasserstoffsuperoxyd) oder von reduzierenden Mitteln (z. B. organischen Glanzzusätzen) versagt.

b) Die Pufferung. Als Puffersubstanzen in Nickelbädern können dienen: Borsäure, Ammoniumsalze, Tartrate, Citrate und Acetate; auch die Salze der Borflußsäure haben eine gewisse puffernde Wirkung. Den Grad der puffernden Wirkung kann man nach MACNAUGHTAN³⁾ leicht dadurch feststellen, daß man die Änderung des p_H -Wertes einer bestimmten Lösung bei Zugabe von Säure oder Alkali ermittelt. Abb. 374 gibt ein anschauliches Bild über die möglichen Grade der Pufferwirkung.

Die Kurven zeigen deutlich die geringe Pufferung einer reinen Nickelsulfatlösung und die gute Pufferwirkung eines Bades mit Borsäure. Trotz dieser beträchtlichen Pufferwirkung der Borsäure jedoch ist es nötig, die Bäder der Praxis, die laufend benutzt werden, täglich nachzusäuern. Über die Änderung der p_H -Zahl in Nickelbädern verschiedenen Borsäuregehaltes bei Zugabe steigender Mengen von Schwefelsäure gibt Abb. 375 Aufschluß.

Man stellt sofort die auch theoretisch zu erwartende Tatsache fest, daß sich die p_H -Zahl eines Nickelbades durch Säurezusatz um so langsamer ändert, je mehr Borsäure im Bade enthalten ist. Gleichzeitig geht daraus hervor, daß es ohne Kenntnis

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 29 (1916) S. 371.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 291/324.

³⁾ J. Iron Steel Inst. 109 (1924) S. 409/24.

des Borsäuregehaltes in einem Nickelbad nicht möglich ist, den für eine bestimmte Korrektur des p_H -Wertes erforderlichen Schwefelsäurezusatz genau anzugeben.

c) **Meßmethoden.** Trotz der unter a) beschriebenen Mängel wird die Chinchydronelektrode heute vielfach für p_H -Messungen in Betrieben verwendet.

In USA. hat sich insbesondere für Nickelbäder die Antimonelektrode bestens eingeführt, während sich die Wasserstoffelektrode im praktischen Gebrauch nicht bewährt hat. Niedrige p_H -Werte (von 1,0–2,5) kann man nach L. C. PAN¹⁾ durch einfache Titration bestimmen.

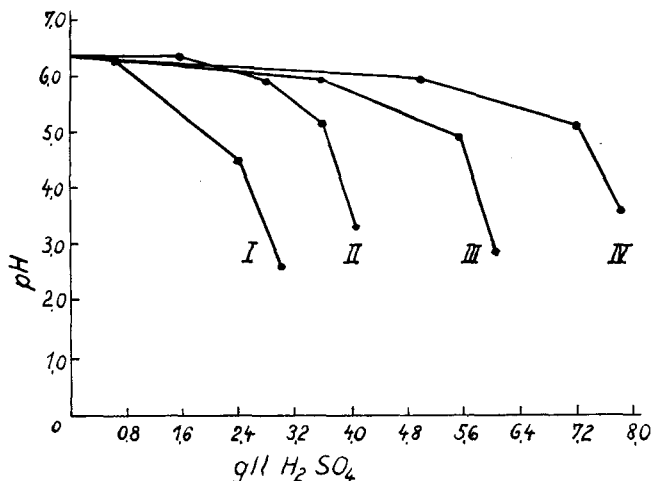


Abb. 375.

Am raschesten, einfachsten und sichersten jedoch gelingt die p_H -Bestimmung mit den für die einzelnen Verwendungszwecke besonders geeichten LPW-Peha-Papieren²⁾.

d) **Verschiedenes.** Bezüglich des p_H -Wertes in Nickelbädern verdienen noch nachfolgende Einzelheiten Erwähnung:

Da zweiwertige Eisensalze in Nickelbädern leicht oxydiert werden, können in eisenhaltigen Nickelbädern rasche und schwer zu kontrollierende Änderungen des p_H -Wertes auftreten. Über den Einfluß des p_H -Wertes auf die Mitabscheidung basischer Substanzen und damit auf die Härte und die anderen mechanischen Eigenschaften des Niederschlages wurde in dem Abschnitt über die „Eigenschaften elektrolytischer Nickelniederschläge“ ausführlich berichtet.

Das Ausfallen von basischen Salzen kann in Nickelbädern bereits bei 6,0 p_H beginnen; bei Anwesenheit von Ammoniumionen bilden sich basische Salze erst bei erheblich höheren p_H -Werten: Nickelammonsulfatbäder können p_H -Werte bis 7,4 zeigen. Dunkel und spröde werden die Nickelniederschläge bei zu hoher p_H -Zahl des Bades.

Ein hoher p_H -Wert wirkt sich bei hohem Metallgehalt auf die Arbeitsweise des Bades ungünstiger aus als bei niedrigem Metallgehalt. Trotzdem wird das Arbeitsintervall in metallreichen Bädern nach niedrigen p_H -Werten zu breiter. Bei mittlerem Metallgehalt fallen die Niederschläge im Intervall von 4,0–5,0 p_H zufriedenstellend aus. Überhaupt wird der Schutzwert von Nickelniederschlägen aus

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 385/92.

²⁾ Siehe S. 247.

zweckmäßig zusammengesetzten Bädern nach W. M. PHILLIPS¹⁾ über ein weites Intervall hin nur wenig durch den p_H -Wert beeinflusst. Zum Schluß sei noch auf die Arbeiten von M. R. THOMPSON²⁾ sowie D. J. MACNAUGHTAN, G. E. GARDAM und R. A. F. HAMMOND³⁾ hingewiesen.

4. Die Stromausbeute.

Die Begriffe „anodische und kathodische Stromausbeute“ sind im Teil I ausführlich erklärt worden⁴⁾. Im Zusammenhang mit der Nickelabscheidung interessiert

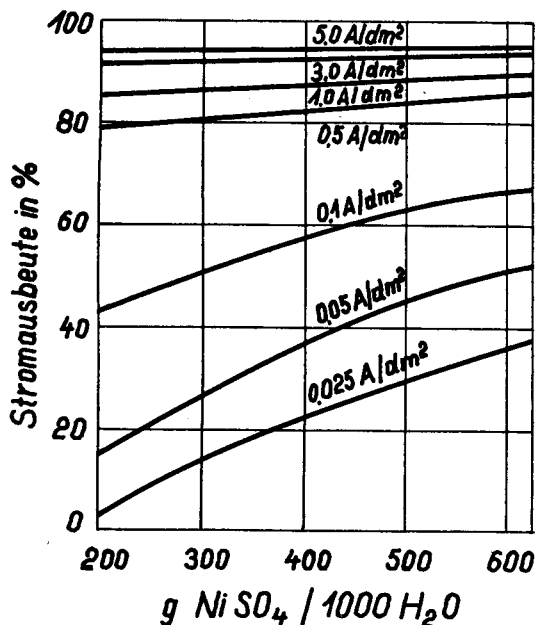


Abb. 376.

vorwiegend die kathodische Stromausbeute. Diese wird elektrochemisch beeinflusst

- a) durch das Gleichgewichtspotential des Metalls und des Wasserstoffs im Bade,
- b) durch die tatsächliche Metallionen- und Wasserstoffionenkonzentration im Kathodenfilm,
- c) durch die Überspannung der Wasserstoffentladung am abgeschiedenen Metall.

Die kathodische Stromausbeute steigt

- a) mit steigendem Metallgehalt,
- b) mit steigender Stromdichte,
- c) mit steigender p_H -Zahl, was durch die Abbildungen 376 bis 378 nach E. MANTZELL⁵⁾ erläutert wird.

Über den Einfluß des Nickelgehaltes auf die kathodische Stromausbeute wurde auch von D. A.

COTTON⁶⁾ berichtet. Dieser untersuchte die kathodische Stromausbeute von Nickelbädern mit Metallgehalten von 15–90 g/l und fand, daß die beste Stromausbeute bei 75 g/l Nickel liegt. In allen untersuchten Fällen wurden Stromausbeuten von 97–99 % gefunden. Die bei 27 und 49° geprüften Bäder enthielten neben der entsprechenden Menge von Nickelvitriol 22–45 g/l Chlornickel und 30 g/l Borsäure.

Bäder mit niedriger p_H -Zahl und hohem Metallgehalt zeigen bei Zimmertemperatur eine kleine Erhöhung der Stromausbeute mit steigender Stromdichte. Bäder mit höherer p_H -Zahl haben eine praktische Stromausbeute von ca. 99 %, welche durch die Metallsalzkonzentration sowie durch Temperatur- und Stromdichteänderungen nicht merklich beeinflusst wird.

Die Stromausbeuteverhältnisse in LPW-Spiegelglanzbädern von abnehmender p_H -Zahl werden bei einer Temperatur von 40° und einer Stromdichte von 1 A/dm² durch die nachfolgenden Zahlen erläutert:

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 393/6.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 41 (1922) S. 333/62.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 729/54.

⁴⁾ Siehe S. 18.

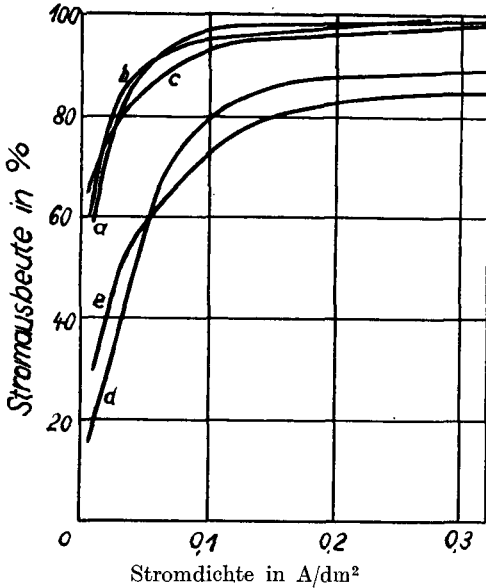
⁵⁾ Z. Elektrochem. 43 (1937) S. 174/86.

⁶⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22 (1935) S. 6/31.

pH-Wert	Kathodische Stromausbeute in %
6,0	99
5,0	100
4,0	100
3,0	99
2,6	92

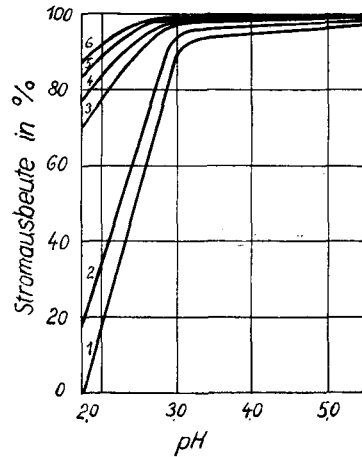
Die verhältnismäßig hohe Stromausbeute bei 2,6 p_H zeigt, daß man in LPW-Spiegelglanznickelbädern auch mit niedrigen p_H-Werten arbeiten kann.

Außer durch die Arbeitsbedingungen und durch die p_H-Zahl wird die Stromausbeute auch durch die Zugabe oxydierender Salze oder Säuren beeinflusst, wie



Kurve a: n NiCl₂ + n NH₄Cl.
 „ b: n NiSO₄ + 0,25 n NH₄Cl,
 „ c: n NiSO₄ + 3 n Na₂SO₄ + 0,25 n NH₄Cl,
 „ d: 55 g/l Ni(NH₄)₂(SO₄)₂ + 7 g/l H₃BO₃,
 „ e: 40 g/l NiSO₄ + 35 g/l Na-citrat.

Abb. 377.



220 g NiSO₄ + 21 g NiCl₂ bei 25°.

Kurve 1: 0,05 A/dm²

„ 2: 0,1 „
 „ 3: 0,5 „
 „ 4: 1,0 „
 „ 5: 3,0 „
 „ 6: 5,0 „

Abb. 378.

z. B. durch Nitrate, Eisen-(3)-salze und Chromsäure. Nach den Feststellungen von P. A. NICHOL und O. P. WATTS¹⁾ senken 0,05 g/l Kaliumnitrat die kathodische Stromausbeute auf 89–76%, 40 g/l Natriumnitrat die kathodische Stromausbeute auf 0,5%.

Ausführliche Angaben über die Wirkung der Nitrate und der Chromsäure bringt das Kapitel über „Fehler in Nickelbädern“.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß man die Stromausbeute auch durch fremdelektrische und magnetische Wirkungen beeinflussen kann.

Der Einfluß überlagerter Wechselströme verschiedener Frequenz und verschiedener Dichte auf die Stromausbeute wurde von N. ISGARISCHEW und N. KUDRJAWZEW²⁾ studiert. Sie fanden, daß die kathodische Ausbeute von Nickelbädern durch überlagerte Wechselströme stark herabgesetzt wird. Die anodische Stromausbeute

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 31/5.

²⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 131/5.

hingegen kann durch Wechselstromüberlagerung stark erhöht werden. In reiner Nickelsulfatlösung z. B. erhielten S. A. TUCKER und H. G. LOESCH¹⁾ folgende Werte:

Art der Nickelanode	Anodische Stromausbeute in %	
	ohne Wechselstromüberlagerung	mit Wechselstromüberlagerung
Gewalzte Anode	5	80
sandgestrahlte Elektrolytanode	27	100
gegossene Elektrolytanode . . .	50	100

Nach H. FORESTIER²⁾ beeinflußt ein Magnetfeld die Vernicklungsgeschwindigkeit alkalischer Bäder nur wenig. In sauren Bädern jedoch verringert sich die Vernicklungsgeschwindigkeit insbesondere bei starker Ansäuerung erheblich; auch der Einfluß der Stärke des Magnetfeldes wurde im Zuge dieser Arbeit untersucht.

V. Die praktische Vernicklung im allgemeinen.

A. Die Pflege der Nickelbäder und die zweckmäßigsten Arbeitsbedingungen.

Im nachfolgenden wird kurz zusammengefaßt, worauf es bei der Pflege von Nickelbädern und beim Arbeiten mit diesen Bädern ankommt.

1. Auszuführende Kontrollen.

a) **Bestimmung des Säuregrades.** Der Säuregrad soll in Nickelbädern täglich bestimmt und richtiggestellt werden. Zur raschen und sicheren Kontrolle verwendet man am besten LPW-Peha-Papier.

b) **Badschweremessung mit dem Aräometer.** Nickelbäder, die mit 10 kg Salz auf 100 Liter angesetzt worden sind (einfache Nickelbäder), sollen etwa 7–8° Bé spindeln. Bäder, die mit 25 kg Salz pro 100 Liter angesetzt wurden (Schnellnickelbäder), sollen etwa 15–16° Bé spindeln. Man achte darauf, daß das spezifische Gewicht im letzteren Fall nicht wesentlich höher steigt, da Bäder über 20° Bé erfahrungsgemäß weniger rostschtzende Niederschläge ergeben.

c) **Das Verdünnen und Verstärken.** Ist das spezifische Gewicht infolge Verdunstung höher als oben angegeben, so muß mit Wasser entsprechend verdünnt werden; im entgegengesetzten Fall ist Verstärkungssalz zuzusetzen, wobei zu beachten ist, daß 2 kg Salz pro 100 Liter Badflüssigkeit das spezifische Gewicht um etwa 1,5° Bé erhöhen. Auf jeden Fall soll das Bad täglich auf normale Badspiegelhöhe aufgefüllt werden.

Die Messung der Badschwere nimmt man stets bei Zimmertemperatur vor, da das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt.

d) **Temperatur.** Die Temperatur einfacher Nickelbäder wird im allgemeinen bei 18–20° gehalten. Temperaturerhöhung verbessert die Arbeitsweise. Liegt die Temperatur jedoch unter 15–18°, so ist Erwärmung erforderlich; unter 15° arbeiten Nickelbäder erfahrungsgemäß ungleichmäßig und träge. Schnellnickelbäder sollen bei 35–40° arbeiten, wobei die Temperatur am Tage 2–3 mal nachzuprüfen und, wenn nötig, richtigzustellen ist.

e) **Absuchen des Bodens der Wanne nach hineingefallenen Teilen.** Dieses geschieht am besten täglich. Eisenteile werden mit Hilfe eines Magneten herausgeholt, wodurch man die Verunreinigung des Bades mit Eisen auf ein Mindestmaß herunderdrückt. Teile aus Messing, Kupfer, Zink und anderen nichtmagnetischen

¹⁾ Industr. Engng. Chem. (1917) S. 841/5.

²⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 195 (1932) S. 954/7.

Werkstoffen müssen mittels einer geeigneten Zange oder Schaufel aus dem Bade entfernt werden. Das Absuchen wird am besten kurz vor Betriebsschluß nach Herausnehmen der letzten Warenteile vorgenommen.

f) Reinigung der Anoden. Diese werden am besten jeden zweiten Tag vor Arbeitsbeginn gereinigt. Man kratzt sie kräftig mit Stahldrahtbürsten ab, spült in reinem Wasser und hängt sie wieder ein.

g) Reinigung der Leitungsarmaturen. Die Anoden- und Warenstangen sollen ebenso wie die Kontakt- und Verbindungsstellen täglich durch Abschmirgeln oder Abreiben mit Bimsmehl außerhalb des Bades sorgfältig gereinigt werden. Bei fest eingebauten Anoden- oder Warenstangen muß unterhalb der Stangen Papier über der Badflüssigkeit ausgebreitet werden, um ein Hineinfallen von Schmutz zu verhindern, oder das Abreiben mit nassen Lappen vorgenommen werden.

h) Filterung. Einfache Nickelbäder, welche ständig in Betrieb sind, werden zweckmäßigerweise monatlich einmal, Schnellnickelbäder aber wöchentlich einmal gefiltert.

i) Die Verschleppung von Badlösung mit der Ware. Durch die Ware wird fortlaufend Wasser in das Bad hineingetragen und die gleiche Menge Badflüssigkeit herausgeschleppt. Hierdurch tritt also fortlaufend eine Verdünnung des Bades ein; bei glatten und flachen Teilen beträgt dieser Verlust ca. 20 cm³ Bad pro m² Warenfläche, bei profilierten Teilen und Hohlkörpern aber ist er viel größer. Die Verluste werden am besten durch regelmäßige kleine Salzzusätze ausgeglichen. Noch besser ist es, stets eine gewisse Menge stark konzentrierter Badlösung bereit zu halten, von der man jeweils nach Feierabend etwas zusetzt. Bei regelmäßiger Arbeit kennt man schon nach kurzer Zeit die Menge, welche täglich zuzugeben ist, um das herausgeschleppte Badsalz zu ergänzen und die Bé-Zahl des Elektrolyten konstant zu halten.

2. Praktische Winke.

a) „Durcharbeiten“. Eingearbeitete Bäder arbeiten meist besser als neu angesetzte Elektrolyte. Aus diesem Grunde wird man neue Bäder stets eine gewisse Zeit lang durcharbeiten und sie so „künstlich altern“ lassen.

b) Vorsicht beim Korrigieren! Viele Praktiker begehen den Fehler, daß sie alten Nickelbädern, in dem Glauben, daß diese metallarm seien, Nickelsalze und Leitsalze zusetzen; ist ein Nickelbad wirklich metallarm geworden, so genügt der Zusatz eines einfachen Nickelsalzes, z. B. Nickelsulfat. Im allgemeinen sind Nickelbäder nicht so empfindlich, wie man oft in der Praxis anzunehmen geneigt ist: mit dem Korrigieren derselben möge man aber dennoch überlegt vorgehen. Oft wird vorzeitig und zuviel laboriert und das Bad dadurch verdorben. Es soll damit nicht eine Vernachlässigung der Korrektur befürwortet, sondern nur darauf hingewiesen werden, daß der Vernickler bei Mißerfolgen den Fehler nicht im Bade suchen soll, sondern da, wo er in den meisten Fällen zu suchen ist, nämlich in der ungenügenden Dekapierung der Ware, in ungeeigneten Stromverhältnissen oder in einer mangelhaften Stromzuführung.

c) Die praktische Erfahrung hat gelehrt, daß man Kupfer und Eisen nach Möglichkeit nicht im gleichen Bade vernickeln soll.

d) Durch Badbewegung kann man oft eine Verfeinerung des Kristallkorns erzielen.

e) Um sich selbst eine Anschauung von der Belastung und Beanspruchung eines Bades zu verschaffen, rechne man die Belastung in „Liter-Ampere“ oder die Beanspruchung in „Liter-Ampere-Stunden“ aus. Zu diesem Zweck dividiere man die durchschnittliche Amperebelastung durch die Literzahl des Bades und errechne auf diese Weise, mit wieviel Ampere 1 Liter Bad belastet ist (A/l). Diese Zahl gibt, mit

der Arbeitsstundenzahl pro Tag multipliziert, die Liter-Ampere-Stunden pro Tag, welche ein Maß für die Beanspruchung des Bades sind. Je größer die Beanspruchung, desto rascher wird sich der Säuregrad und die Zusammensetzung des Bades verändern, und um so häufiger wird man Korrekturen vornehmen müssen.

f) **Stromverhältnisse.** Steigende Stromdichte vermag bis zu einer gewissen Grenze das Kristallkorn des Niederschlages zu verfeinern. Obwohl bei den einzelnen Badrezepten genaue Vorschriften für die Einstellung der erforderlichen Stromverhältnisse gegeben werden, sei doch darauf aufmerksam gemacht, daß die angeführten Badspannungen nur dann gültig sind, wenn das vorgeschriebene Verhältnis der Anodenfläche zur Warenfläche im Bade auch tatsächlich vorhanden ist. Nun wird es meist schwierig sein, für Einhaltung dieses Verhältnisses dauernd vorzusorgen; oft wird die Anodenfläche größer sein, besonders dann, wenn man sperrige Teile vernickelt, die viel Platz im Bade einnehmen, deren Fläche aber klein ist im Verhältnis zur Anodenfläche. Dann gelten die angegebenen Daten für die Badspannung nicht, diese muß vielmehr entsprechend verringert werden, weil die Streuung der Stromlinien den Leitungsquerschnitt im Bade zwischen Anoden und Kathoden vermehrt, auch wenn eine Elektrode kleiner ist als die andere. Es kann dies so weit führen, daß man z. B. in einem Bade, welches normal mit einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/dm}^2$ arbeitet und hierbei bei 15 cm Elektrodenentfernung 2,8 V erfordert, schon bei 2,0 V die gleiche Stromdichte erhalten kann, wenn die Warenfläche nur halb so groß ist wie die Anodenfläche. Wird die Stromdichte in einem Nickelbade über das zulässige Maß hinaus gesteigert, so tritt zunächst Wasserstoffentwicklung ein, was man an einem Brausen entlang den eingehängten Waren erkennen kann. Dauert diese Gasentwicklung, also die unzulässige Stromdichte, längere Zeit, so wird der Nickelniederschlag dunkel, später sogar schwarz und pulvrig. Bei kleinen Warenflächen kann die erforderliche Stromstärke mit dem Badstromregler meist nicht richtig eingestellt werden. Man hilft sich in diesem Falle dadurch, daß man die Warenfläche vergrößert, indem man einen Teil der Anoden auf die Warenstange hinüberhängt. Man bemerkt dann am Voltmeter bei gleichbleibender Stellung des Regulatorhebels sofort ein Sinken der Badspannung, weil eben durch die Drahtspiralen des Reglers nunmehr eine größere Stromstärke fließt, die hier einen größeren Spannungsabfall bewirkt als eine kleinere Stromstärke. Hängt gar keine Ware im Bade, so kann natürlich der Regler auch keine Drosselung der Badspannung herbeiführen. Zu hohe Stromdichten machen das Bad an der Ware alkalisch und an der Anode sauer, wodurch Mängel in der Qualität des Niederschlages auftreten können.

g) **Die Temperatur.** Wie bei allen elektrolytischen Prozessen, spielt auch bei der Vernicklung die Temperatur eine besonders wichtige Rolle. Nicht nur für die Arbeitsschnelligkeit und für das Verhalten eines Bades während der Vernicklung ist die Badtemperatur maßgebend, sondern es können durch die oxydierende Wirkung des Stromes manche Badzusammensetzungen so verändert werden, daß es auch für den Fachmann fast unmöglich wird, die ursprüngliche Natur des Elektrolyten wiederherzustellen.

Die Erhöhung der Temperatur wirkt fast allgemein nur fördernd auf den Prozeß, denn mit steigender Temperatur wird einerseits das Anodenmaterial leichter gelöst, andererseits die glatte und wasserstofffreie Nickelfällung begünstigt. Bei Eintritt der kalten Jahreszeit, wenn die Bäder durch mangelhafte Erwärmung des Galvanisierendes unter die normale Zimmertemperatur von $18\text{--}20^\circ$ abkühlen, treten Störungen auf: die anodische und kathodische Stromausbeute sinkt, die Niederschlagsbildung vollzieht sich nur sehr langsam, die Niederschläge springen leicht ab und werden glänzend, die Bäder arbeiten nicht in die tieferen Hohlräume und dergleichen. An

den Anoden bemerkt man häufig einen intensiven Geruch nach Ozon, in chloridhaltigen Bädern bei besonders tiefer Temperatur mitunter sogar Chlorgeruch. Sehr leicht kommt es auch vor, daß die in den Bädern gelösten Salze teilweise auskristallisieren und sich an den Badgefäßwänden und insbesondere an den Anoden ansetzen. Da durch den elektrolytischen Vorgang im Bade stets eine Konzentrationszunahme an den Anoden eintritt, wird das Ansetzen von Kristallen an den Anoden zuerst beobachtet. Man muß in diesem Falle sofort dafür sorgen, daß die Lösung auf die vorgeschriebene Temperatur gebracht wird, was am schnellsten durch Einlegen von Dampfschlangen aus Hartblei geschieht. Auch die sekundäre Ausfällung des Nickels durch an die Kathode gelangende Leitsalz-kationen wird in der Kälte erschwert, es vollzieht sich dann leicht der einfachere Vorgang der Wasserzersetzung durch Ammonium- oder Natriumionen, und man beobachtet eine gesteigerte Wasserstoffentwicklung; die Niederschläge nehmen bedeutende Mengen von Wasserstoff auf, werden spröde und rollen schließlich ab.

Die Nickelniederschläge besitzen zumeist ein recht feines Korn, doch können durch Erhöhung der Temperatur und Steigerung des Säuregrades und der Stromdichte auch grobe Kristalle gebildet werden, die man sogar mit freiem Auge unterscheiden kann; solche Niederschläge weisen meist einen Seidenglanz auf, z. B. in heißen Nickelbädern. Niederschläge aus heißen Bädern sind aber ungeachtet ihres gröberen Kornes schmiegsamer und lassen sich leichter polieren als Niederschläge aus kalten Bädern. Trotzdem vermindert Temperaturerhöhung die Härte des Niederschlages nur wenig, setzt aber die innere Spannung sehr stark herab und erhöht damit die Haftfestigkeit. Die inneren Spannungen elektrolytischer Nickelniederschläge sinken bei Temperatursteigerung bis 35° rasch, bei weiterer Steigerung von 35° auf 60° aber nur langsam weiter ab.

B. Nickelanoden.

1. Allgemeines.

Die Aufgabe der Anoden in galvanischen Bädern besteht bekanntlich darin, während des Arbeitens ebensoviel Metall an das Bad abzugeben, als an der Ware elektrolytisch abgeschieden wird. Eine Anode ist umso wertvoller, je vollkommener sie diese Aufgabe erfüllt. Die auf dem Markt befindlichen Arten und Formen von Nickelanoden sind Beispiele dafür, daß diese Aufgabe in verschiedener Weise gelöst werden kann.

Wenn nicht besondere Verhältnisse vorliegen, wird man in der Praxis stets Anoden mit einem Reinnickelgehalt von etwa 99% verwenden. Nur wenn Nickelmetall infolge besonderer Umstände nicht vorhanden ist, werden unlösliche Anoden aus Kohle oder Hartblei angewendet.

Die Frage, wie eine vollkommene Nickelanode beschaffen sein soll, beantwortet A. G. SPENCER¹⁾ auf Grund einer vieljährigen Erfahrung wie folgt:

Eine vollkommene Nickelanode soll aus gleichförmigen Kristallen chemisch reinen Nickels bestehen und eine hohe Lösungsfähigkeit besitzen. Da sich reines Nickel aber schwierig löst, müssen noch andere Elemente zur Verbesserung der Löslichkeit in der Anode vorhanden sein. Diese Elemente müssen sich mit dem Nickel in handelsüblichen Nickelbädern elektrolytisch lösen können. Sie sollen in so geringer Menge vorhanden sein, daß eine Anreicherung im Bade oder eine Abscheidung auf der Kathode unter Beeinträchtigung der Niederschlagseigenschaften unmöglich ist. Ob kohlenstoffhaltige oder oxydhaltige Anoden dieses Ideal eher erreichen, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Doch muß betont werden, daß weder Oxyd noch

¹⁾ Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 141/4.

Kohlenstoff in der Anode in größeren Mengen vorhanden sein sollen, als sich im Bade lösen, d. h. das Material muß nach Ätzung und Prüfung unter dem Mikroskop sauber sein, oder die unlöslichen Bestandteile müssen in einigen wenigen Teilchen zusammengeballt liegen. Die meisten heute verwendeten Anoden enthalten wenigstens 99% Nickel und als Rest Kohlenstoff oder Nickeloxyd (depolarisierte Anoden). Nickel von höchster Reinheit wird leicht passiv und löst sich nur schwierig in den üblichen Nickelbädern.

Über den ungefähren Nickelverbrauch für galvanische Zwecke geben uns nachfolgende Zahlen Aufschluß: 1933 betrug die Welterzeugung an Nickel ca. 43 500 t. USA. verbrauchte hiervon ca. 26 000 t, das sind ca. 60% der gesamten Welterzeugung; die galvanotechnische Industrie in USA. verbrauchte von dieser Menge 2 300–2 700 t. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß hochentwickelte Industrieländer unter normalen Verhältnissen etwa 10% des Gesamtnickelverbrauchs für Oberflächenveredlung aufwenden.

2. Normen für Nickelanoden.

Für Nickelanoden ist ein DIN-Normblatt-Entwurf (E 1702) veröffentlicht worden¹⁾ Dieser enthält nachfolgende Angaben über die chemische Zusammensetzung von Nickelanoden:

Nickel . . .	mindestens	99%
Kupfer . . .	höchstens	0,25%
Eisen . . .	„	0,05%
Mangan . . .	„	0,01%
Zink . . .	„	0,01%
Magnesium .	„	0,05%

Außerdem werden Angaben über die Eigenschaften und Abmessungen von Nickelanoden gemacht: Die Anoden sollen zäh und nicht spröde sein und ein möglichst gleichmäßiges Gefüge aufweisen. Ferner müssen die Anoden von der schädlichen Guß- oder Walzhaut befreit sein. Die Abmessungen sollen betragen: Länge 100, 200 mm usw., um je 100 mm steigend. Die Breite soll bei Längen bis 600 mm 100 mm, bei größeren Längen 200 mm betragen. Die Anoden sollen höchstens 8 mm und mindestens 5 mm stark sein. Der Querschnitt ovaler Knüppelanoden soll 80×130 mm betragen.

Englische und USA-Spezifikationen²⁾ haben folgende Normen aufgestellt:

Nickel + Kobalt nicht weniger als	99%
Nickel nicht weniger als	98,5%
Eisen nicht mehr als	0,75%
Kupfer nicht mehr als	0,25%
Silicium nicht mehr als	0,1 %
Mangan nicht mehr als	0,1 %
Kohlenstoff nicht mehr als	0,3 %
Zink nicht mehr als	0,01%.

Auf den schädlichen Einfluß von Arsen und Chrom wird besonders hingewiesen. In den Erläuterungen zu diesen Spezifikationen werden Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigungen und Richtlinien für die Auswahl der Proben angegeben.

3. Anodenarten und Anodenformen.

a) **Gußanoden** werden, wie schon der Name sagt, durch Gießen des Metalls in Sandformen hergestellt und sind infolge ihres lockeren Kristallgefüges leicht löslich.

¹⁾ Z. Metallkde. 28 (1936) S. 182.

²⁾ B. S. S. 558/1934.

Versuche des Verfassers haben ergeben, daß die wirksame Oberfläche von Gußanoden etwa 3–4 mal so groß ist wie die wirksame Oberfläche von Walzanoden. Der Nachteil der Gußanoden liegt darin, daß sie verhältnismäßig viel Anodenschlamm bilden und bei unrichtiger Präparation unter Abscheidung eines dichten schwarzen Schlammbelages von Nickelsuperoxyd leicht zerbröckeln. Ein richtiger Guß erfordert viel praktische Erfahrung und Sachkenntnis. Durch Zugabe von Chloriden zu Sulfatbädern kann man bei schlechten Gußanoden eine geringe Verbesserung des Verhaltens herbeiführen, indem man dadurch die Bildung des schwarzen Oxydschlammes verringert; den raschen Verbrauch durch Ablösen großer Mengen von Nickelkristallen aber, die nutzlos auf den Boden der Wanne fallen, kann man dadurch nicht verhindern. Daher empfiehlt es sich, immer nur die besten, sachgemäß gegossenen Nickelanoden anzuwenden; sie sind im Betrieb wesentlich billiger als billiger erscheinende zweitklassige Gußnickelanoden.

HOGABOOM zeigte, daß gegossene Nickelanoden ein sehr unregelmäßiges Kristallgefüge besitzen und dadurch auch ungleichmäßig in Lösung gehen; dieser Nachteil kann aber durch Auswalzen und nachträgliches Ausglühen bei 800° zum Teil beseitigt werden.

Die größere Schlammbildung bei Gußnickelanoden ist darauf zurückzuführen, daß das zwischen den Kristallkörnern befindliche Eutektikum infolge seiner leichten Löslichkeit zuerst in Lösung geht, wodurch die einzelnen Kristalle den Zusammenhalt verlieren. Während Gußanoden früher in jedem Bade zu finden waren, verwendet man sie heute nur noch in Bädern mit geringem Chloridgehalt bzw. in Elektrolyten, die bei Zimmertemperatur arbeiten.

b) Walzanoden. Schon seit etwa 10 Jahren beherrscht die Walznickelanode in Deutschland und den übrigen Ländern Festland-Europas das Feld. In England und USA. hat man sich zum größten Teil bereits einer neuen, noch vorteilhafteren Anodenart zugewendet, die weiter unten beschrieben wird, nämlich der depolarisierten Nickelanode. Walzanoden werden durch Auswalzen großer Gußblöcke zu Platten der gewünschten Dicke hergestellt; diese Platten werden dann weiter unterteilt. Die Löslichkeit von heiß- und kaltgewalzten Nickelanoden ist verschieden¹⁾.

In den letzten 12 Jahren ist es gelungen, die schwerlöslichen Walznickelanoden der früheren Zeit so weit zu vervollkommen, daß man heute auch kaltarbeitende Nickelbäder von normalem Leitsalzgehalt ausschließlich mit Walznickelanoden beschicken kann. In Bädern aber, die bei 30–45° arbeiten, ist die Löslichkeit der Walzanoden so gut, daß eine allmähliche Verschiebung des p_H -Wertes nach der alkalischen Seite zu beobachten ist, während in früheren Jahren das Umgekehrte der Fall war. Deshalb ist heute die früher sehr beliebte Einregulierung der p_H -Zahl durch die Wahl des Verhältnisses zwischen Walz- und Gußanoden nicht mehr möglich.

c) Elektrolytnickelanoden. Neben der Walznickelanode haben sich während der letzten sieben Jahre in Deutschland, auf der skandinavischen Halbinsel und in anderen Ländern Elektrolytanoden in zunehmendem Mase ein gewisses Anwendungsfeld erobern können.

In diesem Zusammenhang sind besonders die Gitteranoden²⁾ des Sächsischen Blaufarbenwerks-Vereins, Aue, zu erwähnen (DRP. 527827 v. 15. 4. 1927), welche durch Vernicklung dünner profilierter Nickelbleche hergestellt werden.

Ein Nachteil der Elektrolytanoden ist ihre verhältnismäßig schwere Löslichkeit, die eine Folge ihrer hohen Reinheit ist. Nach einem Verfahren des Falconbridge Nickel-Verks, Kristiansand werden Elektrolyt-Nickelanoden in einer Schmelze

¹⁾ C. P. MADSEN: Trans. Amer. electrochem. Soc. 39 (1921) S. 483/96.

²⁾ Siehe auch S. 481.

aus Chlorkalium und Chlornatrium von ca. 800° ausgeglüht. Hierbei findet durch Kristallisation Umwandlung in ein feinkörniges Gefüge statt, wodurch sich die Löslichkeit verbessert.

d) Depolarisierte Nickelanoden. Durch verbesserte Fabrikationsverfahren und auf Grund der Erkenntnis, daß Verunreinigungen in Nickelniederschlägen schädliche Wirkungen hervorrufen, hat man die Reinheit der Nickelanoden nach und nach auf 99% gesteigert. Mitunter sind sogar Reinheitsgrade bis zu 99,5% erreicht worden.

Diese Entwicklung hat es mit sich gebracht, daß die Qualität der erzeugten Niederschläge verbessert wurde. Jedoch ist durch die Steigerung des Reinheitsgrades die Passivität der Anoden erhöht worden. Da Nickelanoden mit geringen Verunreinigungen schneller und gleichmäßiger gelöst werden, hat man nun versucht, dem Nickel unschädliche Fremdbestandteile, wie Sauerstoff, Schwefel usw. in gleichmäßiger Verteilung zuzusetzen. Die Beobachtung, daß eine kleine Menge Nickeloxyd die Passivität der Anoden zu beseitigen vermag, hat u. a. HOGABOOM¹⁾ gemacht. Nach der gründlichen Dispersion des Fremdstoffes im Nickel muß eine galvanische und thermische Behandlung erfolgen, um eine ganz gleichmäßige Verteilung des Oxyds zu gewährleisten. Das Schliffbild dieser „depolarisierten“ Nickelanoden zeigt homogenes Gefüge. Die Korngrenzen dürften im Schliffbild einer depolarisierten Anode unter dem Mikroskop nur undeutlich zu erkennen sein, weil das Eutektikum jedes Korn gleichmäßig umgibt.

Das Nickeloxyd bildet mit Nickel ein Eutektikum mit 1,1% Nickeloxyd (bzw. 0,24% Sauerstoff). Deshalb müssen depolarisierte Nickelanoden weniger als 0,24% Sauerstoff enthalten, weil sich sonst die Anoden sehr unregelmäßig auflösen würden. In einer Anode, welche diese Forderungen erfüllt, werden zum Teil Kristalle aus dem Eutektikum und aus reinem Nickel vorhanden sein; da die ersteren ein höheres Lösungspotential haben als die letzteren, werden sie sich leichter auflösen oder mit den reinen Nickelkristallen ein Lokalelement bilden und indirekt die Auflösung befördern. Das freie Nickeloxyd hingegen, welches sich bei Gehalten über 0,24% Sauerstoff bildet, ist hart und körnig und löst sich in Nickelbädern nicht, sondern pflegt sich auf der Kathode abzuscheiden, wenn die Anoden nicht in Säcke gehüllt sind. Weiterhin ergab sich, daß der Querschnitt der Anode ebenfalls von größter Bedeutung ist. Ein ovaler Querschnitt erhöht die Löslichkeit der Anode auf ein Maximum.

Wenn die Anoden sachgemäß hergestellt werden, lösen sie sich in jedem üblichen Nickelbad mit großer Gleichmäßigkeit und bilden praktisch keinen Anodenschlamm. Depolarisierte Anoden haben sich in England, Frankreich und USA. bereits seit einer Reihe von Jahren bestens eingeführt.

Für die Behandlung depolarisierter Anoden gelten folgende Vorschriften:

1. Der p_H -Wert soll nicht über 5,8 liegen,
2. die anodische Stromdichte soll etwa 3 A/dm² betragen,
3. der Chloridgehalt der Bäder soll mindestens einem Gehalt von 6 g/l Chlor entsprechen.

Patente auf dem Gebiete der depolarisierten Anoden:

Die International Nickel Comp. ist im Besitz folgender Patente:

Das Oe. P. 123835²⁾ schützt Nickelanoden mit Zusatz von Fremdmetalloxyden.

Das E. P. 314667 v. 19. 6. 1928 schützt den Zusatz von Oxyden zum Anodenmetall in einer Menge, daß der Sauerstoffgehalt der fertigen Anoden ca.

¹⁾ Brass World 24 (1928) S. 18/9.

²⁾ Siehe auch F. P. 656475 vom 26. 6. 1928.

0,025–0,5% beträgt. Als Oxyde können solche des Zinks, Silbers, Chroms, Kobalts oder Nickels verwendet werden. Nach dem Oxydzusatz wird das Material einer durchgreifenden thermischen und mechanischen Nachbehandlung bei 925–1300° unterzogen; hierdurch wird ein Rekristallisationsvorgang eingeleitet, durch welchen sich ein gleichmäßiges Gefüge bildet.

Die A. P. 1941256/57 schützen Nickelanoden, die 0,002–0,0075% Schwefel und Sauerstoff enthalten und ohne jede Schlamm- bildung anodisch in Lösung gehen sollen. Den gleichen Inhalt haben das F. P. 714869 v. 11. 3. 1931 und das Can. P. 333247.

Die Mond Nickel Comp., London besitzt die folgenden Patente:

Das DRP. 591373 v. 21. 6. 1928 schützt ein Verfahren zur Herstellung nickeloxydhaltiger Anoden durch künstliche Einführung von Sauerstoff, wobei ein gleichmäßig in der Masse verteiltes Nickeloxyd und ein Eutektikum mit höchstens 0,25% Sauerstoff entsteht. Das Metallgefüge wird durch Walzen, Hämmern oder Schmieden homogenisiert.

Das E. P. 479004 v. 14. 7. 1937 schützt Nickelanoden mit 0,05–2% Kohle und 0,5–1% Magnesium + Titan + Silicium. Die Zusätze sollen eine leichte anodische Löslichkeit bewirken.

Die Verwendung von Kohle als Depolarisator hat ihre Nachteile; das Eutektikum des Systems Nickel-Kohle liegt bei 2,2% Kohle. Beim Absinken der Temperatur trennt sich die Kohle vom Nickel und bleibt in Form von Graphit mit 0,1% Kohle als feste Lösung im Metall zurück. Die abgeschiedene Kohle ist im Nickelbad naturgemäß unlöslich und verbleibt als weicher, voluminöser Schlamm auf der Anodenfläche. Es wird angegeben, daß dieser Schlamm lockere Kristalle in ihrer ursprünglichen Lage an der Anode festhält, bis sie gelöst sind, wodurch diese Kriställchen nicht in das Bad gelangen und die Bildung rauher Niederschläge bewirken können. Trotzdem erscheint Nickeloxyd als Depolarisator geeigneter.

e) **Stabanoden.** Während man in Deutschland vorwiegend an der Plattenform festhält, hat man sich in USA. hauptsächlich der Stabanodenform zugewendet, bei welcher der Anodenabfall geringer ist. Noch günstiger ist die elliptische Anodenform, welche eine größere Oberfläche als die runde Form besitzt und sich sehr gleichmäßig auflöst. Insbesondere werden depolarisierte Anoden in dieser Form geliefert.

Die deutschen Knüppelanoden sind eine Anlehnung an dieses Prinzip.

f) Die Gitteranode¹⁾ (Abb. 379), welche in Gitterform elektrolytisch abgeschieden wird, versucht die Anodenfläche unter Beibehaltung der Plattenform zu vergrößern. Ihr Nachteil besteht darin, daß einzelne Gitterstäbe stärker angegriffen werden, wodurch schließlich ganze Stücke von der Anode abfallen können. Diese Gefahr ist bei gegossenen Anoden größer als bei Elektrolytanoden.

g) Kantenanoden. Das DRP. 651 445 vom 13. 9. 1932 der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, schützt gitterförmige Anoden aus einer durch mechanische Arbeit zu Stäben aufgeteilten Metallplatte, die durch Aufschneiden und Ausziehen eines Nickelbleches nach Art des bekannten Streckmetalls hergestellt werden. Diese Anode hat eine wabenförmige Struktur und zeichnet sich, wie der Name schon sagt,

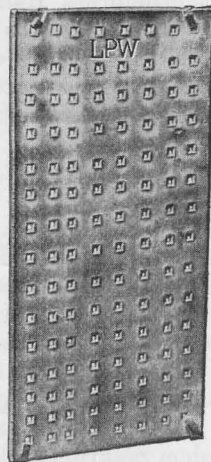


Abb. 379.

¹⁾ DRP. 527827 vom 15. 4. 1927; Sächs. Blaufarbenwerksverein, Aue.

durch eine große Zahl scharfer Kanten aus. Sie besitzt eine 1,5–3 mal so große Oberfläche wie eine ungeteilte Metallplatte gleichen Gewichts und gleicher Stärke. Die Kantenanode löst sich rascher auf als eine Plattenanode. Die Streufähigkeit des Bades selbst jedoch wird hierdurch entgegen anders lautenden Behauptungen nicht verbessert, da die Streukraft nicht von der Form der Anode abhängt. Nach Berichten aus der Praxis sollen diese Anoden unter Bildung von Nickel-(3)-hydroxyd rasch zerfallen¹⁾.

h) Gehämmerte Anoden. Da gegossene Anoden infolge ihrer Porosität zu stark und zu ungleichmäßig angegriffen werden, hat man versucht, ihr Gefüge durch nachträgliches Hämmern zu verdichten. Nachdem der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalls der Ausdruck seiner freien Energien ist, haben mechanisch bearbeitete gewalzte oder gehämmerte Anoden einen um Bruchteile eines Millivolts höheren Lösungsdruck als unbearbeitete gegossene Anoden. Deshalb lösen sich gehämmerte Anoden²⁾ leicht auf und können meist bis auf den letzten Rest aufgebraucht werden. Durch Glühbehandlung nach dem Hämmern findet eine Rekristallisation statt, die zu einer Verfeinerung und Homogenisierung des Gefüges führt.

i) Sinteranoden. Das DRP. 523161 vom 18. 1. 1930 der I. G. Farbenindustrie schützt die Herstellung von Sinteranoden durch Sintern von Nickelpulver in Wasserstoffatmosphäre. In diesem Zusammenhang ist auch das DRP. 624306 v. 22. 1. 1933 der I. G. Farbenindustrie zu erwähnen, welches die Herstellung von Anoden aus Metallpulver über Nickelcarbonyl schützt.

Das A. P. 2104812 v. 11. 1. 1938 schützt W. M. PHILLIPS die Herstellung von Anoden aus Nickelgranalien.

j) Zusammenfassung. Bestimmend für die anzuwendende Anodenqualität ist in jedem praktischen Fall das Vermögen des verwendeten Nickelbades, die Anoden zu lösen und Nickel abzuscheiden. Die am leichtesten lösliche Anode, welche in jedem Bad mit 100prozentiger Stromausbeute arbeitet, ist keinesfalls für jeden Verwendungszweck die beste Anode: für ein bestimmtes Bad eignet sich jene Anode am besten, welche in diesem Bade bei Stromdurchgang ebenso viel Nickel in Lösung schießt, wie sich gleichzeitig aus dem Bade kathodisch abscheidet. Wird mehr Nickel anodisch aufgelöst, so steigt der p_H -Wert des Bades rasch über den zulässigen Höchstwert, wodurch ein häufiges Nachsäuern des Elektrolyten erforderlich wird. Im entgegengesetzten Fall, einer zu geringen Löslichkeit der Anode, wird der Elektrolyt sauer, und die entstehende Säure muß laufend abgestumpft werden.

4. Passivität und Löslichkeit.

Bekanntlich wird Nickel bei anodischer Behandlung in Sulfatlösungen leicht passiv und geht dann infolge elektrolytischer Beladung mit Sauerstoff nur noch schwierig oder gar nicht in Lösung. Es bildet sich hierbei nach den Feststellungen des Verfassers Nickel-(3)-sulfat, welches in schwach sauren oder neutralen Lösungen zu Nickel-(3)-hydroxyd hydrolysiert. Dieses schwarze pulvrige Reaktionsprodukt wird von Laien meist als Kohle angesprochen und tritt vorwiegend dann auf, wenn der Chloridgehalt zu gering oder die p_H -Zahl zu hoch ist. Parallel mit dem Auftreten dieses dunklen, pulvrigen Überzuges beobachtet man eine hohe Gegenspannung.

Daß Chloride diese Passivität aufheben und die Löslichkeit der Anoden beträchtlich erhöhen können, ist 1901 vom Verfasser und 1906 von W. D. BANCROFT³⁾ fest-

¹⁾ E. WERNER: Oberflächentechn. 12 (1935) S. 1/4.

²⁾ Frankenschwert-Silbronanoden nach DRP. 461300 vom 26. 11. 1926.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 9 (1906) S. 217/8 (Diskussionsbeitrag).

gestellt worden. 10 Jahre später zeigte L. D. HAMMOND¹⁾, daß ein Zusatz von 15 g/l Chlornickel genügt, um die praktisch erforderliche Anodenlöslichkeit zu gewährleisten. Auch Temperatursteigerung und Wechselstromüberlagerung²⁾ erhöhen die Lösungsgeschwindigkeit des Nickels, weil sich dadurch die Reaktionswiderstände des anodischen Lösungsvorgangs verringern.

G. B. HOGABOOM³⁾ stellte 1928 fest, daß die Anodenlöslichkeit durch die Größe und Gleichmäßigkeit der Kristalle beeinflusst wird. Ein Anlassen bei 800° verbessert die Gleichmäßigkeit und damit auch die Qualität der Anoden. Näheres über den elektrochemischen Mechanismus der Nickelauflösung bringt das hierauf bezügliche Kapitel⁴⁾.

Die Passivität der Nickelanoden versuchte man schon vor vielen Jahren durch geeignete aktivierende Zusätze aufzuheben. So schlug bereits ADAMS 1870 eine Legierung von Nickel mit 6–10% Eisen vor. Auch ein gewisser Kohlenstoffgehalt wirkt sich auf die Löslichkeit von Nickelanoden günstig aus. Deshalb fordern C. T. THOMAS und W. BLUM⁵⁾ für chloridfreie Bäder folgende Zusammensetzung der Anoden:

- nicht weniger als 1,52% Kohlenstoff in feinst verteilter Form,
- nicht mehr als 0,25% Kupfer,
- nicht mehr als 0,1 % Schwefel.

Der Zusatz kleiner Nickeloxydmengen zum Anodenmaterial zwecks Verbesserung der Löslichkeit wurde 1925⁶⁾ vorgeschlagen. Hieraus entwickelten sich dann die „depolarisierten Anoden“: ein hochgezüchtetes Material von besonders guter Löslichkeit und geringster Schlammabildung.

Zwei schöne und ausführliche Arbeiten über die Passivität und Löslichkeit von Nickelanoden verdanken wir F. FOERSTER und F. KRÜGER⁷⁾ einerseits und C. T. THOMAS und W. BLUM⁸⁾ andererseits. Diese faßten ihre Versuchsergebnisse wie folgt zusammen:

1. In Lösungen, welche nur Nickelsulfat und Borsäure enthalten, ist die anodische Löslichkeit gering.
2. Alle Arten reiner Nickelanoden gehen leicht in Lösung in Bädern, welche eine genügende Chloridmenge (0,25 n NH_4Cl) enthalten.
3. Die Gegenwart von Ammoniumsulfat oder Fluoriden verbessert die anodische Auflösung nicht erheblich.
4. Die Einzelpotentiale der Anoden in chloridhaltigen Bädern sind weniger positiv als in chloridfreien Lösungen, wodurch bestätigt wird, daß Chloride die Passivität des Nickels aufheben.
5. Zusätze von Kohlenstoff zu gegossenen Nickelanoden vergrößern die anodische Stromausbeute und begünstigen eine gleichförmige Auflösung.
6. Kohlenstofffreie nickeloxydhaltige Gußanoden korrodieren gleichmäßiger bei einem weniger positiven Potential und mit einer höheren anodischen Stromausbeute als kohlenstoffhaltige Gußanoden ohne Nickeloxyd.
7. Schwefel ist in Gußanoden schädlich, da er ungleichmäßige Auflösung und Loslösung von kleinen Kristalliten verursacht.
8. Ein niedriger Kupfergehalt beeinflusst die Löslichkeit von Nickelanoden nicht.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 103/34.

²⁾ S. A. TUCKER u. H. G. LOESCH: Industr. Engng. Chem. (1917) S. 841/5.

³⁾ Brass World 24 (1928) S. 18/9.

⁴⁾ Siehe S. 423.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 45 (1924) S. 193/218.

⁶⁾ E. P. 244166 vom 11. 9. 1924; Madsenell Corp., N. Y.

⁷⁾ Z. Elektrochem. 33 (1927) S. 406/25.

⁸⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 45 (1924) S. 214.

9. Eisen begünstigt die gleichmäßige Auflösung von Nickelanoden, doch ist dieser Vorteil nicht so bedeutend, daß er die absichtliche Zugabe dieses Metalls zu Nickelanoden rechtfertigen würde.
10. Zinn und Silicium haben auf das Verhalten von Anoden nur geringen Einfluß. Sie gehen in den Schlamm ein und beeinflussen die Niederschlagsbildung nicht.
11. Elektrolytanoden neigen eher zur Ablösung kleiner Partikelchen als Guß- und Walzanoden.

Die Potentialeinstellung in chloridhaltigen (A) und chloridfreien (B) Bädern wird in ihrem Verhältnis zum Potential der Sauerstoffentwicklung (C) durch das Kurvenbild Abb. 380¹⁾ anschaulich illustriert.

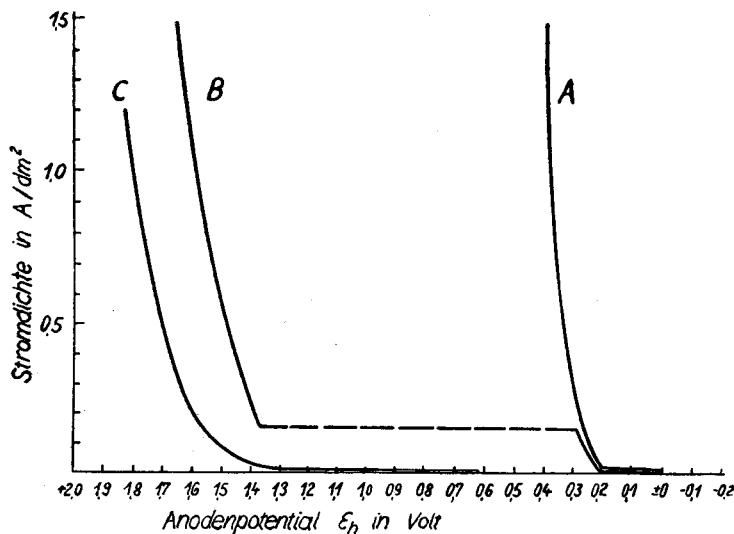


Abb. 380.

5. Anodenschlamm und Anodenschwamm.

Beim Kristallisieren von Metall kommen unter dem Einfluß der Zusammenziehung beim Erkalten, wenn dieses nicht ganz gleichförmig und langsam geschieht, stets einzelne Teile unter Druck- oder Zugspannung und besitzen dadurch verschiedenen Lösungsdruck. Der Strom aber geht stets den Weg des geringsten Widerstandes und löst daher zunächst die leichter löslichen Kristalle. Die schwerer löslichen Teilchen erhalten allmählich schlechten Kontakt mit der Anode und fallen schließlich ab. Anodenschlamm ist im wesentlichen Eutektikum, das die Verunreinigungen enthält, und in welches Metallkristalle eingebettet sind. Der Schlamm besteht also vorwiegend aus Kohlenstoff, Nickeloxiden oder sonstigen Teilchen und losen Nickelkriställchen, welche durch den anodischen Auflösungsvorgang den Zusammenhang mit der Anode verloren haben und zu Boden fallen. Kennzeichen einer guten Anode ist es, möglichst wenig Schlamm zu bilden, da dieser besonders in bewegten Bädern die Bildung rauher Niederschläge verursacht.

In diesem Zusammenhang verdient die Arbeit von W. L. PINNER und L. C. BORCHERT²⁾ über Anodenkorrosion besondere Beachtung. Es wird gezeigt, daß die Bildung loser Nickelteilchen durch den Chloridgehalt im Bade bestimmt wird, und

¹⁾ C. T. THOMAS u. W. BLUM: Trans. Amer. electrochem. Soc. 45 (1924) S. 203.

²⁾ Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 253.

daß die Zahl der Teilchen sehr groß ist, wenn das Bad über 90 g/l Chlornickel enthält; bei niedrigen Stromdichten von 0,5 A/dm² bilden sich mehr lose Nickelteilchen als bei hohen Anodenstromdichten von 4–10 A/dm². Daß die Anodenschlamm-bildung in Bädern mit niedriger p_H -Zahl geringer ist, wurde durch folgende Versuchsreihe bewiesen:

In Nickelbädern gleicher Zusammensetzung (dem Watts-Bad) wurde mit verschiedenen Anoden einmal mit 2,0 p_H und dann mit 5,4 p_H gearbeitet, wobei 4 gegossene Anoden verschiedener Herkunft ausprobiert wurden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Anode Nr.	gebildeter Nickelschlamm in %	
	bei 2,0 p_H	bei 5,4 p_H
1	0,00475	0,1307
2	0,00428	0,0558
3	0,00167	0,0578
4	0,00257	0,0925

Wenn man berücksichtigt, daß Anoden, welche mehr als 0,04% Schlamm bilden, im allgemeinen die Erzeugung rauher Niederschläge veranlassen, zeigt obige Tabelle, daß alle 4 Anodensorten in dem Bad mit 2,0 p_H ohne weiteres brauchbar sind, während die zulässige Höchstgrenze der Schlamm-bildung in Bädern mit 5,4 p_H bereits stark überschritten wird. Damit wird die Zweckmäßigkeit von Bädern mit niedriger p_H -Zahl für die Korrosion der Anoden bestätigt.

In einem praktischen Versuch des Verfassers ergab eine Gitteranode und eine Walzanode etwa die gleiche Menge Anodenschlamm, während eine Gußanode die dreifache Menge Schlamm bildete. Der stark voluminöse, aber sehr leichte Anodenschlamm täuscht dem Auge meist eine viel größere Schlammmenge vor, als tatsächlich entsteht. Gußanoden geben einen leichten Schlamm, der sich langsamer absetzt als bei Walzanoden.

Die Führung des Schmelz- und Gießvorganges ist auf das spätere Verhalten der Anoden von entscheidendem Einfluß, da die Reinheit des erhaltenen Anodenmaterials hiervon abhängt. Werden Nickelanoden auch bei sorgfältiger Badkontrolle schwammig, so ist die Ursache in einer fehlerhaften Durchführung des Schmelz- und Gießprozesses zu suchen, wobei das Nickel durch Fremdmetalle, Oxyde oder Kohlenstoff verunreinigt wird¹⁾. Wenn man solche schlecht gegossene Nickelanoden unter dem Mikroskop untersucht, kann man oft feststellen, daß Nickelkristalle in mitgeschmolzenes Magnesium eingebettet sind. Da sich Magnesium aber leichter löst als Nickel, entstehen zahlreiche feine Kanäle, bis schließlich der einzelne Nickelkristall von der Unterlage vollkommen losgelöst wird und sich nur noch in dem gleichzeitig entstehenden schwarzen Nickelsuperoxydschlamm halten kann. In den so gebildeten feinen Kanälen kann Nickelhydroxyd leicht entstehen, weil die Lösung dort durch den anodischen Auflösungsvorgang alkalisch wird.

Starke Schlamm-bildung tritt also bei schlechten Anoden vor allem deshalb ein, weil die Auflösung hier nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche erfolgt; die obersten Schichten werden vielmehr in ungleichmäßiger Weise ausgehöhlt und unterspült, wobei ein in seiner Zusammensetzung stark schwankender, schwammartiger Rückstand zurückbleibt.

¹⁾ H. RUDOLPH: Metallwirtsch. 15 (1936) S. 1126/8.

Das Einfressen großer Löcher beobachtet man manchmal bei nachgewalzten Elektrolytanoden; die eingewalzten Knospen stellen Metallteile verschiedenen Verformungsgrades und damit auch verschiedener Löslichkeit dar.

6. Verunreinigungen.

a) Fremdmetallverunreinigungen. An Fremdmetallen können Nickelanoden Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium, Zink und Zinn enthalten. Besonders Eisen und Kupfer werden in geringen Mengen in jeder Anode vorhanden sein. Die allmähliche Anreicherung der Nickelschmelzen mit diesen beiden Metallen ist durch die Mitverwendung von Abfällen unvermeidlich. Mangan und Magnesium werden als Desoxydationsmittel im Überschuß zugesetzt. Das als Verunreinigung selten vorkommende Zinn ist unschädlich, da es in den unlöslichen Anodenschlamm eingeht. Die höchstzulässige Menge der Verunreinigungen ist in dem Abschnitt über Normen für Nickelanoden angegeben.

Oft bildet sich auf den Anoden bei stromlosem Hängen in der Badflüssigkeit ein rötlicher Anflug, der durch die Kupferverunreinigungen des Bades oder der Anoden verursacht wird; diese Verunreinigungen sind in den meisten Fällen so geringfügig, daß sie die gute Arbeitsweise des Bades nicht beeinträchtigen.

Man achte darauf, daß an Stelle von Reinnickelanoden nicht irrtümlich Platten aus Nickellegierungen, z. B. Neusilber, in das Bad gehängt werden, welche infolge ihrer weißen Farbe leicht mit Nickel verwechselt werden können. Das Nickelbad würde hierdurch in kurzer Zeit unbrauchbar werden.

b) Nichtmetallische Verunreinigungen. An Nichtmetallen können Nickelanoden Silicium, Kohlenstoff, Nickeloxyd, Fremdmetalloxyde, -sulfide und -carbide enthalten.

Silicium gelangt meist durch eine Reaktion zwischen Metallschmelze und Tiegelwand oder Schlackendecke in das Nickel. Für die Vernicklung ist es unschädlich, weil es sich im Bade nicht löst.

Kohlenstoff enthalten mit Ausnahme des Elektrolytnickels fast alle Rohnickelsorten. Er verliert sich jedoch beim Umschmelzen zum größten Teil wieder. Große Kohlenstoffmengen im umgeschmolzenen Metall lassen auf eine ungenügende Überwachung des Schmelzvorganges schließen. Die Hauptquelle für den Kohlenstoffgehalt im Nickel bilden die auch heute noch verwendeten Graphittiegel, sofern die Ausfütterung schadhaft geworden ist. Bei der hohen Löslichkeit des Kohlenstoffs im geschmolzenen Nickel kann in solchen Fällen viel Kohlenstoff aufgenommen werden. Solche für Qualitäts-Nickel unbrauchbare Güsse wandern fast immer in die Anodenfabrikation¹⁾. Dieser Kohlenstoff verbleibt nach der Auflösung des Metalls als schwarzer Rückstand auf der Anode und erhöht die Schlammmenge. Die Auflösung der Anode selbst wird durch das Vorhandensein von Kohlenstoff gleichmäßiger.

Nickeloxyd, chemisch gesehen eine Verunreinigung der Anode, spielt als Depolarisator und Legierungsbestandteil eine wichtige Rolle²⁾. Überschüssiges Nickeloxyd bleibt auf der sich lösenden Anode als gelblichgrüne Schicht zurück und kann mit einer Drahtbürste leicht entfernt werden.

Fremdmetall-Oxyde, -Sulfide, -Carbide und -Silicate gelangen entweder durch das Rohmetall selbst in die Schmelze oder bilden sich durch chemische oder mechanische Reaktionen der Metallschmelze mit der Ofenatmosphäre, der Tiegelwandung, der Schlackendecke oder mit zugesetzten Desoxydationsmitteln.

¹⁾ H. RUDOLPH: Metallwirtsch. 15 (1936) S. 1126/8.

²⁾ Siehe S. 480.

Bei unsachgemäßem Vergießen gelangen diese Verunreinigungen in das Anodenmetall, worin sie zum überwiegenden Teil unlöslich sind und die wichtigste Ursache für die Schlamm- und Anodenbildung an der Anode darstellen.

7. Richtlinien für die zweckmäßigste Behandlung von Nickelanoden.

Anoden, die unter allen praktisch vorkommenden Badverhältnissen und Arbeitsbedingungen völlig schlammfrei arbeiten, gibt es nicht. Trotzdem gelingt es, die Schlamm- und Anodenbildung bei einwandfreiem und richtig ausgewähltem Anodenmaterial sowie bei sorgfältiger Pflege so niedrig zu halten, daß sie nicht störend in Erscheinung tritt. Hinsichtlich der Anodenpflege selbst ist folgendes zu beachten:

a) Neue Anoden werden zweckmäßigerweise durch Sandstrahlen von der harten Guß- oder Walzhaut, welche die gleichmäßige Auflösung behindert, befreit. Einzelne Betriebe in USA. erreichen das gleiche Ziel durch kurze anodische Behandlung neuer Anoden in starker Salzsäure mit hohen Stromdichten. Die hierbei anfallenden Nickelaugen werden bei der Verstärkung der Bäder in kleinen Mengen mit zugesetzt, so daß von dem Metall nichts verloren geht.

b) Anoden hängt man nicht an Drähten in das Bad, sondern an breiten, mit Nickelnieten festgemachten Blechstreifen aus Hartnickel, die oben zum Aufhängen umgebogen werden, sofern man sich nicht der bereits mehrfach erwähnten Sparanodenhalter bedient.

c) Wöchentlich einmal kratzt man die Anoden mit einer harten Stahldrahtbürste zwecks Entfernung der gelben und schwarzen Oxyde von der Oberfläche. Diese Reinigung kann auch chemisch durchgeführt werden: man taucht die Anoden kurze Zeit in ein Säuregemisch, bestehend aus

Schwefelsäure konz. . . .	1 Teil
Salzsäure konz.	1/2 Teil
Wasser	8 Teile.

Nach dem Verschwinden der Oxyde spült man in Wasser und hängt die Anoden wieder in das Bad.

d) Von Zeit zu Zeit empfiehlt es sich, die Anoden zu wenden, um eine gleichmäßige Auflösung auf beiden Seiten herbeizuführen.

e) Das Einnähen der Anoden in dicke Säcke verhindert weitgehend das Eindringen des Anodenschlammes in das Bad. Wollstoffe sind in Nickelbädern haltbarer als Baumwollstoffe.

f) Wenn Salz auf den Anoden auskristallisiert, so ist dieses in heißem Wasser wegzulösen, wobei man die Lösung dem Bade nicht wieder zusetzen soll, weil sonst die gleiche Erscheinung in kurzer Zeit wieder auftreten würde. In solchen Fällen empfiehlt es sich, das Bad um 5–10% zu verdünnen.

C. Badfehler und Vernicklungsfehler.

1. Die Verunreinigung des Bades mit Fremdmetallen.

a) Eisen. Das in Nickelbädern am häufigsten vorkommende Fremdmetall ist zweifellos das Eisen. Es kann auf folgenden Wegen in Nickelbäder gelangen:

1. von der Anode her,
2. durch die allmähliche Auflösung in das Bad gefallener Eisenteile,
3. durch die Vernicklung profilierter Eisenteile, welche in den Vertiefungen nur allmählich gedeckt werden und in der Zwischenzeit Eisen an das Bad abgeben.

Das Schrifttum über das Thema „Eisen in Nickelbädern“ war bereits bis zum Jahre 1923 dermaßen angewachsen, daß M. R. THOMPSON, welcher sich ursprünglich

die erschöpfende Behandlung dieses Gebietes zur Aufgabe gestellt hatte, auf Vollständigkeit verzichten mußte. Trotzdem ist seine Arbeit¹⁾ wohl die umfassendste Darstellung dieses Gegenstandes.

Nach einer ausführlichen Erörterung der Arbeiten von ADAMS; FOERSTER; CALHANE und GAMMAGE; BENNETT, KENNY und DUGLISS; BENNETT, ROSE und TINKLER; MATHERS und STURDEVANT; MATHERS, STUART und STURDEVANT; KÜSTER; TOEPFFER; KOHLSCHÜTTER und VUILLEUMIER; SCHLÖTTER sowie nach einer Darstellung seiner eigenen Arbeiten faßt THOMPSON die Ergebnisse seiner Versuche und Erfahrungen zusammen:

1. Die Mitabscheidung von 2-7% Eisen mit dem Nickel gibt bei konstanter p_H -Zahl des Bades feinere Niederschläge als die Abscheidung von reinem Nickel unter den gleichen Bedingungen. Die Eisen-Nickel-Legierung ist heller, härter, brüchiger und in ihrer Struktur spannungsreicher als reines Nickel, welches verhältnismäßig grobkristallin ist. Die Wirkung des Eisens auf Nickelniederschläge ist von der gleichen Art wie die einer höheren Wasserstoffionenkonzentration des Bades.

Eine Untersuchung der Beziehung zwischen dem p_H -Wert und der Löslichkeit von Eisensalzen zeigt, daß niedrige p_H -Zahlen die Mitabscheidung von Eisen begünstigen. Galvanoplastiker setzen ihren Bädern manchmal absichtlich Eisen zu.

2. Die Nickel-Eisen-Legierung ist weißer als reines Nickel, welches unter ähnlichen Bedingungen abgeschieden wurde.
3. Wenn in der Lösung basisches Eisensalz ausfällt, kann es in den Niederschlag eingeschlossen werden und eine ungleichmäßige, manchmal sogar porige Struktur verursachen.
4. Eisen wird aus einer Lösung, die Nickel und Eisen enthält, leichter elektrolytisch abgeschieden als Nickel trotz seines elektronegativeren Charakters, und zwar auch dann, wenn es nur in geringen Mengen in der Lösung vorhanden ist.
5. Die frühere Ansicht hinsichtlich der Wirkung des Eisens als Hauptursache für das Brüchigwerden, Abblättern und Abrollen von Nickelniederschlägen konnte in dem p_H -Bereich von 3-6 und insbesondere von 5,8-6,0 nicht beobachtet werden. Steigender Eisengehalt und steigende Wasserstoffionenkonzentration im Bade vermögen wohl gemeinsam das Abblättern zu begünstigen, doch wird dieses auch bei größeren Eisenmengen im Bade gewöhnlich nicht eintreten, wenn die Wasserstoffionenkonzentration in normalen Grenzen gehalten wird. Die p_H -Zahl scheint zu bestimmen, ob ein Abblättern eintritt oder nicht, und es ist anzunehmen, daß die Forscher, welche das Eisen für das Abblättern verantwortlich machen, in einem p_H -Bereich von 2,0-3,0 gearbeitet haben. Unter solchen Arbeitsbedingungen kann ein Abblättern auch bei Abwesenheit von Eisen auftreten. Dem Verfasser gelang es, in Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Eisen Schichtstärken von 0,25 mm und mehr ohne jede Schwierigkeit zu erhalten. Es wäre interessant, festzustellen, welchen Korrosionsschutz Nickelniederschläge mit verschiedenen Eisengehalten im Vergleich zu reinem Nickel gewährleisten.

E. RAUB²⁾ untersuchte den Einfluß organischer und anorganischer Verbindungen, welche Eisen komplex binden und dadurch eine Anreicherung von Eisenionen im Nickelbad verhindern, auf die Arbeitsweise von Nickelbädern, wobei sich folgendes ergab:

1. Es gelingt nur in beschränktem Maße, die Schädlichkeit des Eisens durch Komplexbildung zurückzudrängen. Bei niedriger p_H -Zahl (nicht über 4) verhindert sie das Abblättern der Niederschläge auch bei verhältnismäßig hohen Eisengehalten der Bäder. Bei höheren p_H -Zahlen (5-6), wie sie in der Praxis üblich sind, wurde ein zwar noch merklicher, aber doch weit geringerer Einfluß beobachtet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei höherer p_H -Zahl leicht kolloidale Komplexverbindungen in den Niederschlag eingebaut werden.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 359/96.

²⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 9 (1935/6) S. 1/8.

³⁾ E. RAUB u. E. WALTER: Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 169/74.

2. Von den untersuchten Zusätzen verhielt sich am günstigsten die Citronensäure, dann die Weinsäure. Milchsäure, Milchzucker und mehrere andere untersuchte Zusätze dürften für eine praktische Verwertung ungeeignet sein, da sie auf die Vernicklung nachteiligen Einfluß haben.

Der Hauptnachteil des Eisens ist vielleicht darin zu suchen, daß es bei den für normale Nickelbäder üblichen p_H -Werten als Hydroxyd ausfällt und die Schlammmenge im Bade mit allen ihren nachteiligen Wirkungen vermehrt. Die Entfernung des Eisens aus Nickelbädern erfolgt meist auf dem Wege des Abkochens; dieses Verfahren wird im nächsten Abschnitt über Reinigungsmethoden besprochen. In Fällen, wo das Eisen in dreiwertiger Form vorliegt, ist seine Entfernung auch durch kalte Ausfällung möglich. Man fügt dem Bade unter stetigem Umrühren bei Zimmertemperatur langsam solange verdünntes Ammoniak zu, bis ein p_H -Wert von 6,3 erreicht wird. Nach Eintritt dieser Reaktion setzt man das Umrühren noch etwa 10 Minuten fort und prüft, ob der p_H -Wert konstant geblieben ist, hiernach läßt man über Nacht stehen. Am nächsten Tag wird die klare Badflüssigkeit abgehebert bzw. gefiltert; nach Einstellung der normalen p_H -Zahl ist das Bad dann wieder gebrauchsfähig. Auch durch Zusatz von Mononatriumphosphat (NaH_2PO_4) kann man dreiwertiges Eisen aus Nickelbädern ausfällen; doch muß man dann den Eisengehalt erst analytisch bestimmen und darf nur die äquivalente Menge des Phosphats zusetzen, weil ein Phosphatüberschuß die Arbeitsweise von Nickelbädern stört.

b) Kupfer kann auf folgende Weise in Nickelbäder gelangen:

1. von den Anoden her,
2. durch Anodenhaken aus Kupferdraht,
3. durch in das Bad gefallene Kupfer- und Messingteile,
4. durch stark profilierte Buntmetallteile, die in der Tiefe nur allmählich vernickelt werden.

Kupfer verursacht in Nickelbädern die Bildung dunkelgrauer, unansehnlicher Niederschläge. Der Niederschlag wird mit steigendem Kupfergehalt dunkler und rostet leichter. Bei hohen Stromdichten wird der schädliche Einfluß des Kupfers geringer, d. h. die Niederschläge werden heller. Die Einhängszeit verändert das Aussehen des Niederschlages nicht mehr erheblich.

Die Tatsache, daß Niederschläge aus kupferhaltigen Bädern bei niedrigen Stromdichten dunkler ausfallen, weist darauf hin, daß hierbei mehr Kupfer abgeschieden wird als bei höheren Stromdichten; damit ist gleichzeitig die Richtung für eine Entkupferung von Nickelbädern auf elektrolytischem Wege gegeben. Zu diesem Zweck säuert man das Bad mit ca. 20prozentiger chemisch reiner Schwefelsäure unter gutem Umrühren so stark an, daß rotes Kongopapier deutlich gebläut wird; hierauf hängt man auf die Warenstange möglichst dicht nebeneinander entfettete Eisenblechstreifen oder Ausschußteile und arbeitet mit so kleiner Spannung als eben möglich (am besten mit 0,5 V). Bei dieser niedrigen Spannung wird aus dem angesäuerten Bad neben etwas Nickel in der Hauptsache Kupfer, meist in dunkler, pulveriger Form abgeschieden. Durch Erwärmung der Badflüssigkeit kann man den Vorgang beschleunigen¹⁾. Etwa aller 3 Stunden entfernt man den Kupferanflug von den Eisenblechen durch Eintauchen in verdünnte Salpetersäure und Abreiben mit Sand und Wasser. Vor dem Wiedereinhängen in das Bad müssen die Bleche durch sehr gründliches Spülen sorgfältig gesäubert werden, damit keine Salpetersäure in den Elektrolyten gelangt. Am besten hängt man neue Eisenbleche in das Bad. Dieses Verfahren

¹⁾ FINK u. ROHRMAN (Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 325/44) erhielten fast reine Kupferniederschläge aus einem Nickelbad, welches 1 g/l Kupfer enthielt, eine p_H -Zahl von 1,0 zeigte und mit 0,01 A/dm² elektrolysiert wurde bei einer Temperatur von ca. 55° unter ständiger Rührung.

muß so oft wiederholt werden, bis sich auf den Blechen kein KupfERNIEDERSCHLAG mehr bildet; dann ist das Bad vom Kupfer befreit. Die Zeitdauer der Entkupferung hängt ganz von der Kupfermenge im Bade ab und läßt sich im voraus nicht angeben. Bei starker Verunreinigung ist ein tagelanges Durcharbeiten in der beschriebenen Weise erforderlich.

c) Zink kann auf folgenden Wegen in Nickelbäder gelangen:

1. von der Anode her,
2. durch in das Bad gefallene Teile aus Zink oder Messing,
3. durch die Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß, wobei stets etwas Zink in Lösung geht,
4. durch nicht genügend gründlich abgespültes Lötwasser von gelöteten Teilen.

Zink verursacht in Nickelbädern die Bildung dunkelstreifiger, abblätternder Niederschläge, die stellenweise helle Flecken besitzen können. Die Auswirkung der Stromdichte und des Zinkgehaltes auf den Niederschlag veranschaulicht Abb. 381.

Insbesondere fällt auf, daß der Niederschlag mit steigender Stromdichte heller wird; bei höherer Stromdichte scheidet sich also weniger Zink ab. Die Haftfestigkeit des Niederschlages ist unter allen Arbeitsbedingungen gering; bei einigen Mustern trat Abblättern während des Lagerns spontan auf.

Trotz der leichten Mitabscheidung des Zinks bei niedrigen Stromdichten gelingt es nicht, zinkhaltige Nickelbäder (ähnlich wie kupferhaltige Nickelbäder) auf elektrolytischem Wege zu reinigen. Zur Entzinkung muß man sich einer chemischen Methode bedienen. Diese Methode beruht darauf, daß geringe Mengen des Nickels durch starke Erhöhung der p_H -Zahl als Nickelhydroxyd ausgefällt werden und das gelöste Zink mitreißen. Man verfährt wie folgt:

1. Man löst auf 100 Liter des Bades 0,5 kg Ätznatron in Wasser auf und rührt die Lösung dem Bade zu. Will man gleichzeitig vorhandenes Eisen mit fällen, so gibt man außerdem noch 50–100 cm³ Wasserstoffsuperoxyd 30proz. auf 100 Liter Bad zu.

2. Nach kräftigem Durchrühren läßt man den Niederschlag absitzen und zieht die klare Lösung ab, oder man filtert die Badflüssigkeit durch ein Filtertuch.

3. Wenn die Wanne gründlich gesäubert und die Badflüssigkeit wieder zurückgefüllt worden ist, gibt man unter laufender Kontrolle mit Peha-Papier soviel verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure hinzu, bis der normale p_H -Wert wieder erreicht ist.

4. In ganz hartnäckigen Fällen ist es nötig, nach Zugabe des Ätznatrons das Bad anzuwärmen oder durchzukochen. Die Erwärmung darf bei Glanznickelbädern und citronensauren Nickelbädern eine Temperatur von 50–60° keinesfalls übersteigen, während normale Nickelbäder ohne Schaden kräftig durchgekocht werden können. Anschließend verfährt man nach Punkt 2.

d) Cadmium kann praktisch nur durch vercadmete Teile oder durch absichtlichen Zusatz in Nickelbäder gelangen; es wird meist als Chlorid oder Sulfat, bzw. in Form kleiner stabförmiger Anoden Nickelbädern dann zugeführt, wenn man eine gewisse Glanzwirkung erzielen will. In geringen Mengen zugesetzt, wirkt Cadmium als Glanzbildner; bei Zugabe eines Überschusses jedoch fallen die Niederschläge streifig und spröde aus. Näheres hierüber bringt das Kapitel über Glanzvernicklung¹⁾.

Die Entfernung des Cadmiums aus Nickelbädern erfolgt am besten auf elektrolytischem Wege bei niedrigen Stromdichten, wobei man nach der für die Entkupferung empfohlenen Methode verfährt. Das gelegentlich empfohlene Durcharbeiten mit

¹⁾ Siehe S. 439.

hohen Stromdichten¹⁾ führt nicht schneller zum Ziel und ist mit erheblichen Nickelverlusten verbunden.

e) **Blei.** In reinen Sulfatlösungen ist Blei praktisch unlöslich; es wird deshalb in Nickelbädern nur bei hohem Chloridgehalt auftreten oder bei einem hohen Gehalt an organischen Säuren, die leichtlösliche Bleisalze bilden z. B. Citronensäure.

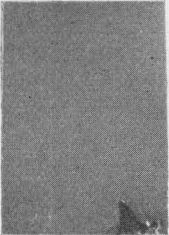
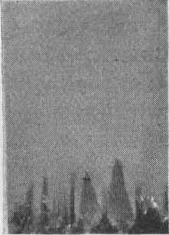
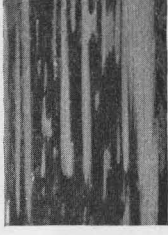
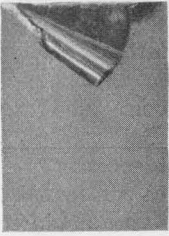
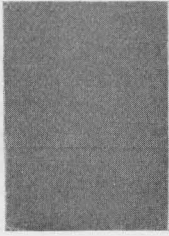
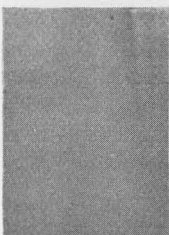
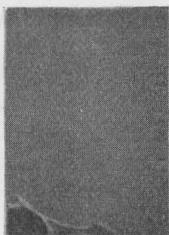
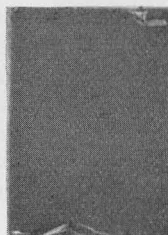
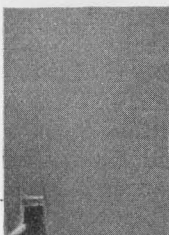
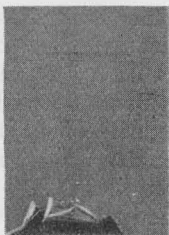
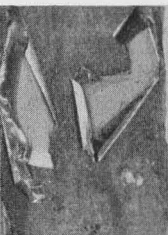
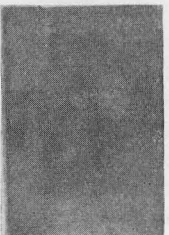
				Zink	
				Strom- dichte A/dm ²	Zeit min
				0,5	30
				1	30
				1	15
				2	7
0,72	1,08	1,44	1,8	g/l Zink	

Abb. 38L

¹⁾ O. J. SIZELOVE: Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 429.

Als akute Gefahr sind Bleiverunreinigungen in Nickelbädern erst seit dem Aufkommen der Glanznickelbäder auf Grundlage organischer Säuren bekannt geworden. Nach WERNICK¹⁾ wirken bereits 12 mg/l Blei in Glanznickelbädern störend. Solche Verunreinigungen treten insbesondere bei Erdschluß der Wanne auf oder bei neuen Wannen, auf deren Innenwand sich die schützende Bleisulfatschicht noch nicht gebildet hat.

In solchen Fällen konnte man sich in der Praxis dadurch helfen, daß man Innenwände und Dampfschlange als Kathode schaltete und 6–8 Stunden vernickelte.

Selbstverständlich sind die Bleiwandungen durch gut eingepaßte Drahtglasauskleidungen vor Mittelleiterwirkung zu schützen.

In Deutschland haben sich E. RAUB und M. WITTUM²⁾ mit dem Thema „Blei in Nickelbädern“ systematisch beschäftigt. Sie stellten fest, daß Nickelniederschläge bei steigendem Bleigehalt feinkörniger und glänzender werden und schließlich vom Grundmetall abblättern. Nach M. WITTUM³⁾ hängt die Löslichkeit des Bleis wesentlich vom p_H -Wert ab; in chloridhaltigen Bädern steigt sie, in nitrathaltigen Bädern sinkt sie mit der Temperatur. Das gelöste Blei kann durch die im Bade vorhandenen Sulfationen unter bestimmten Bedingungen teilweise als Bleisulfat ausgefällt werden, welches den Badschlamm vermehrt und die Bildung rauher fleckiger Niederschläge bewirkt. Die Entfernung des Bleis ist insbesondere aus Glanznickelbädern bisher nur auf elektrolytischem Wege zufriedenstellend gelungen.

Zu diesem Zweck muß das Bad, welches auf einen p_H -Wert von ca. 4,0 gestellt wird, 30–60 Stunden lang mit einer Stromdichte von 0,1 A/dm²

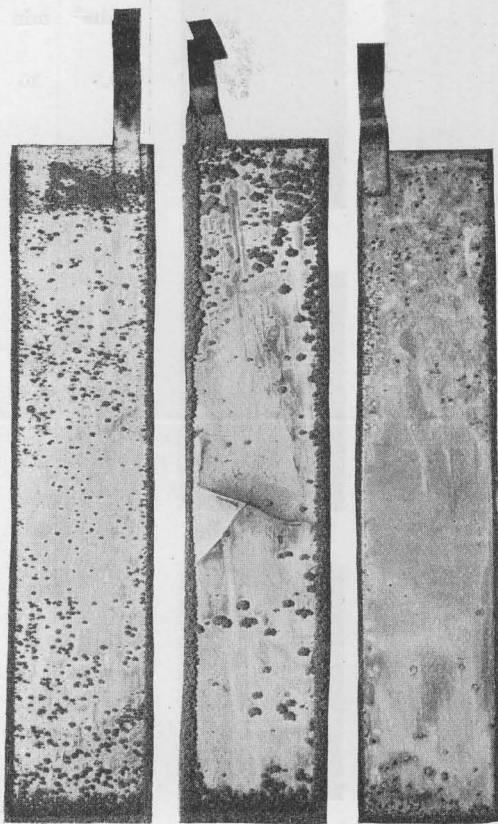


Abb. 382.

durchgearbeitet werden. Während des Arbeitens ist der Elektrolyt zeitweise mit verdünnter Schwefelsäure auf den richtigen p_H -Wert nachzusäuern. Die Kathodenbleche sind jeweils nach 5–10 Stunden aus dem Bade zu entfernen und durch neue zu ersetzen. Der Niederschlag auf den Kathodenblechen fällt in einer Form an, welche durch Abb. 382 illustriert wird; die dunklen Knospen und Knoten an den Rändern und auf den Flächen enthalten neben Nickel Blei in angereicherter Form. Die Entbleiung ist beendet, wenn auf neu eingehängten Blechen nach 4–5stündigem Arbeiten keine Knospen mehr zu sehen sind. Mittels dieser elek-

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 157/62.

²⁾ Korrosion u. Metallsch. 13 (1937) S. 261/6.

³⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 11 (1937/8) S. 73/7.

trolytischen Reinigungsmethode gelang es in einem praktischen Fall, ein Bad von 10000 Liter Inhalt, welches bereits verloren gegeben war, noch zu retten.

Die elektroanalytische Bestimmung des Bleigehaltes in Nickelbädern wird wie folgt durchgeführt:

1. Man füllt in ein Becherglas von 600 cm³ Inhalt 500 cm³ des zu untersuchenden Bades und setzt 50 g Natriumnitrat zu. Das Becherglas wird in eine Apparatur zur

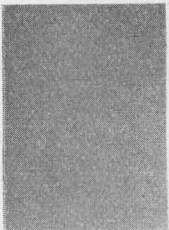
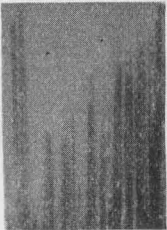
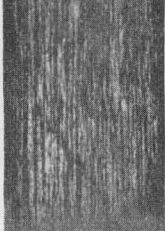
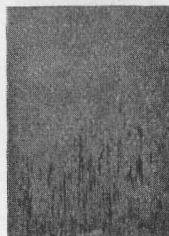
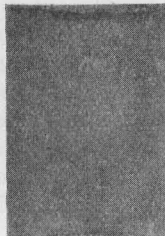
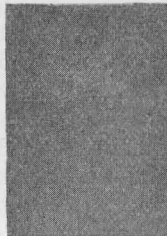
				Aluminium	
				Strom- dichte A/dm ²	Zeit min
				0,5	30
				1	30
				1	15
				2	7
0,26	0,52	0,78	1,04	g/l Aluminium	

Abb. 383.

Schnellelektrolyse eingesetzt. Bei Zimmertemperatur und etwa 1 A Stromdurchgang elektrolysiert man das Bad unter möglichst lebhafter Rührung 2 Stunden lang. Hierbei scheidet sich auf der Kathode die gesamte Bleimenge und etwas Nickel ab.

2. Die Elektrode wird in der üblichen Weise gespült und der Niederschlag mit etwa 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure abgelöst (Abzug). Das Ablösen geschieht am besten gleich im Elektrolysiergefäß von passender Größe. Nach der Ablösung füllt man mit destilliertem Wasser auf normale Flüssigkeitshöhe auf und elektrolysiert mit einer gewogenen Perkinanode in der gleichen Weise: das Blei scheidet sich quantitativ auf der Anode ab.

3. Wenn man die gefundene, in mg gewogene Bleisuperoxydmenge mit dem Faktor 1,73 multipliziert, erhält man unmittelbar den Bleigehalt des Bades in mg/l.

f) Aluminium kann nur durch außergewöhnliche Umstände (z. B. durch sogenannte „Sparanoden“) in Nickelbäder gelangen und ist bei den üblichen p_H -Werten von 5,2–5,8 gar nicht löslich. Erst unterhalb 4,0 p_H bleibt es in Lösung und verursacht die Bildung dunkler, abblätternder Niederschläge, wie Abb. 383 zeigt. Ebenso wie bei Kupfer, Zink und Cadmium wird auch der schädliche Einfluß des Aluminiums mit steigender Stromdichte geringer. Die schädlichen Wirkungen einer Anreicherung von Aluminium im Kathodenfilm hat J. B. O'SULLIVAN¹⁾ beschrieben.

g) Arsen verursacht in Nickelbädern die Bildung grauer, streifiger, spröder oder schuppiger Niederschläge²⁾. Nach CHAYBANY begünstigt die Gegenwart geringster Mengen von Arsen die Porenbildung, da schon bei niedriger Spannung Wasserstoffentwicklung und Ausflockung von Nickelhydroxyd eintreten. Außerdem besteht die Gefahr der Bildung von giftigem Arsenwasserstoff³⁾.

2. Sonstige Verunreinigungen des Bades und des Niederschlages.

a) Organische Verunreinigungen. Über organische Verunreinigungen in Nickelbädern und deren Entfernung bzw. Zerstörung haben A. W. HOTHERSALL und G. E. GARDAM³⁾ ausführlich berichtet. Als organische Stoffe kommen in Nickelbädern hauptsächlich Holzextraktstoffe (Ligninsubstanzen) als Folge nicht ausgekleideter Holzwanne, Textilprodukte, Dextrin und Gelatine vor.

Die Praxis zeigt, daß Nickelbäder, welche mit Birken-, Teak- oder Fichtenholz in Berührung stehen, schon nach kurzer Zeit porige oder glänzende Niederschläge geben, welche hart sind und vom Grundmetall abblättern. Am schädlichsten ist in dieser Hinsicht Fichtenholz. Auch Textilstoffe, wie Filz, Filtersäcke, ungebleichter Kaliko, Baumwolle, Filterpapier und Seide können störende organische Stoffe an Nickelbäder abgeben, welche in der gleichen Weise wirken wie die Extraktstoffe des Holzes.

Dextrin und Gelatine gelangen hauptsächlich aus der Appretur von Textilstoffen in die Bäder. Bereits 0,07 g/l Dextrin vermögen den Niederschlag glänzend und brüchig zu machen, während Mengen über 0,1 g/l Dextrin Abblättern verursachen. Senkung der p_H -Zahl auf 3,5 vergrößert den durch Dextrin hervorgerufenen Glanz. Zusätze von Gelatine bewirken auch in geringen Mengen von 5–10 mg/l eine beträchtliche Vermehrung der Porenbildung bei allen p_H -Werten.

Leicht verdampfende organische Stoffe können durch Kochen der Lösung entfernt werden. Die übrigen organischen Verunreinigungen kann man nach verschiedenen Methoden beseitigen,

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 89/93.

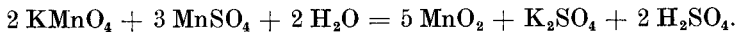
²⁾ E. RAUB u. M. WITTUM: Korrosion u. Metallsch. 15 (1939) S. 127/30.

³⁾ Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 609/12.

1. auf dem Wege des elektrolytischen Durcharbeitens,
2. durch Adsorption,
3. durch Oxydation.

Der Weg des Durcharbeitens kommt nur dann in Frage, wenn die vorhandene Menge organischer Stoffe sehr gering ist. Bei größeren Mengen muß nach einem Adsorptions- oder Oxydationsverfahren gearbeitet werden.

Feinverteilte Stoffe, welche adsorbierend wirken, kann man in vielerlei Weise in das Bad eintragen, entweder durch Zugabe von feingepulverten aktiven Stoffen, wie z. B. Kieselgur oder Holzkohle, oder durch Zugabe von Substanzen, die erst im Bade selbst den adsorbierenden Niederschlag bilden, z. B. Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd, welche im Bad oberhalb 4,5 p_H Eisenhydroxyd bilden, das organische Stoffe mitzureißen vermag. In derselben Weise wirken auch Mangansulfat und Kaliumpermanganat, in äquivalenten Mengen nacheinander zugesetzt, unter Bildung von Mangansuperoxyd nach folgender Gleichung



Die Prüfung verschiedener Adsorptionsmittel auf die Entfernung organischer Verunreinigungen ergab folgendes:

Behandlung	Die Wirksamkeit der Behandlung auf Grund des Aussehens von Niederschlägen von 37 μ Stärke			
	Gelatine		Dextrin	
	12 mg/l	65 mg/l	12 mg/l	100 mg/l
Aussehen des Niederschlages vor der Behandlung	porig, etwas glänzend	porig, hochglänzend	porig, etwas glänzend	glänzend, abgeblättert
1 g/l Mangansulfat + 0,4 g/l Kaliumpermanganat	vollständig	teilweise	vollständig	teilweise
1 g/l Ferrosulfat + Wasserstoffsuperoxyd	teilweise	teilweise	vollständig	teilweise
Feinpulverisierte Holzkohle 1 g/l . .	teilweise	keine Wirkg.	teilweise	teilweise
Feinpulverisierte Kieselgur 1 g/l . .	teilweise	keine Wirkg.	keine Wirkg.	keine Wirkg.

Diese Tabelle zeigt, daß Mangandioxyd am wirksamsten ist, während Kieselgur am wenigsten ausgesprochen wirkt. Zur Entfernung von organischen Stoffen durch Oxydation ist Wasserstoffsuperoxyd wenig geeignet. MADSEN¹⁾ schlägt die Zerstörung der organischen Verunreinigungen durch Chlorierung, d. h. durch Einleiten von gasförmigem Chlor in das Bad vor. Dieses Verfahrens wird man sich nur selten bedienen, da es unangenehm und schwierig zu handhaben ist. Die elektrolytische Chlorierung mit Hilfe von Bleianoden bei niedrigen Stromdichten ist zu wenig wirksam und vermag insbesondere Dextrin nicht zu zerstören.

Weitere Methoden zur Zerstörung organischer Verunreinigungen bringt der nächste Abschnitt über Reinigung.

Die Gegenwart organischer Substanzen kann man in Nickelbädern feststellen

1. auf Grund des Tyndall-Phänomens im Mikroskop mit Dunkelfeld-Beleuchtung,
2. durch Schütteln des Bades in Flaschen und Beobachtung einer evtl. Schaumbildung,
3. durch Bestimmung des Permanganatverbrauchs des Elektrolyten.

¹⁾ F. M. DORSEY: Industr. Engng. Chem. 20 (1928) S. 1094/9.

Kohlenstoff kann in den Niederschlag nicht nur durch organische Kolloide gelangen, die kataphoretisch an die Anode geführt und in das Kristallgefüge eingelagert werden, sondern auch durch molekulardispers gelöste organische Salze¹⁾.

b) Schimmelpilze brauchen stets einen organischen Nährboden, um leben und sich vermehren zu können. Diesen Nährboden liefern entweder die im vorigen Absatz besprochenen organischen Verunreinigungen oder im Badrezept selbst vorgesehene organische Stoffe, wie Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure oder organische Glanzbildner. Besonders citronensaure Bäder zeigen, wenn sie längere Zeit nicht benutzt werden, in der warmen Jahreszeit häufig eine dichte Schimmeldecke auf der Oberfläche. Schimmelpilze können in zweifacher Richtung schädlich wirken: Erstens können sie wertvolle organische Zusätze zu schädlichen organischen „Fremdstoffen“ abbauen; zweitens bewirken sie als Schwebeteilchen die Bildung fleckiger und rauher Niederschläge.

Fluoridzusätze sollen durch ihre spezifische oligodynamische Wirkung die Schimmelpilzbildung erschweren bzw. verhindern²⁾.

Über eine botanische Untersuchung dieser Mikroorganismen berichtet E. A. OLLARD³⁾. Früher hatte man angenommen, daß es sich um eine *Penicillium*art handelt, jedoch ist die Sporenbildung in galvanischen Bädern zu wenig typisch, so daß es sich höchstens um *Plectascalen* handeln kann; u. a. ist festgestellt worden, daß diese Pilze Eisen aus Bädern aufnehmen können und sich dadurch braun färben. Man kann diese Lebewesen deshalb auch zu den Eisenbakterien rechnen, einer Gruppe von Mikroorganismen, die in Eisenrohren und in Wasser, welches Eisensalze enthält, leben. Das Eisen kann mit verdünnter Salzsäure extrahiert werden, wonach die Pilze weiß zurückbleiben. Ob die Lebewesen mit den großen und den kleinen Flimmerhaaren zu derselben Organismengruppe gehören, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Man hat noch eine dritte Art einzelliger Lebewesen beobachtet, die jedoch nur bei sehr starker Vergrößerung und bei Dunkelfeldbeleuchtung sichtbar sind. Es ist noch nicht sicher, ob es sich bei der Bewegung dieser Zellen um eine amoeboide Bewegung oder um die BROWNSche Bewegung handelt. Änderungen der Acidität in Nickelbädern üben über einen ziemlich weiten Bereich keine Wirkung auf diese Mikroorganismen aus. Auch Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd haben auf diese Lebewesen nur geringen Einfluß. Phenol scheint die Organismen zu töten, doch verbietet sich die Anwendung dieses Stoffes wegen seiner nachteiligen Wirkungen auf die Struktur des Niederschlages. Am besten werden Schimmelpilze durch Abkochen des Bades mit oxydierenden Stoffen zerstört.

c) Chromsäure und Chromate. Die ungünstige Wirkung von geringsten Chromsäurezusätzen auf die kathodische Stromausbeute von Nickelbädern ist schon lange bekannt. Erhöhung der Chromsäurekonzentration verursacht zunächst eine Verminderung der kathodischen Stromausbeute und führt zu glänzenden Niederschlägen. Mit wachsender Konzentration neigen die Niederschläge zum Abblättern und „Verbrennen“, und schließlich wird überhaupt kein Nickel mehr abgeschieden. Bei einem Gehalt von 70 g/l Nickelvitriol im Bade setzen 0,05 g/l Chromsäure die Stromausbeute auf 0 herab. Bei einem Gehalt von 240 g/l Nickelvitriol wird die Ausbeute durch 0,22 g/l Chromsäure auf 0 heruntergesetzt. Bei einem gegebenen Chrom-

¹⁾ P. K. FRÖLICH: Trans. Amer. electrochem. Soc. 46 (1924) S. 87/105.

²⁾ Als oligodynamische Wirkung bezeichnet man den Einfluß geringster Stoffmengen auf Mikroorganismen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die keimtötende Wirkung des Silbers: Zur Abtötung von Keimen ist eine Konzentration von mindestens $2 \cdot 10^{-11}$ g Silber nötig, d. h. es ist das schwer lösliche Chlorsilber noch wirksam, nicht aber das fast unlösliche Schwefelsilber.

³⁾ Metal Ind., Lond. 42 (1933) S. 17/8.

säuregehalt ist dieser Einfluß bei hohen p_H -Werten größer als bei niedrigen p_H -Werten.

Mit Ammonsulfat gepufferte Bäder sind gegen Chromsäure wesentlich empfindlicher als borsäurehaltige Elektrolyte. Geringste Chromsäurezusätze verursachen an der Kathode eine Verminderung der Gasentwicklung, wodurch allerdings die Neigung zur Bildung poriger Niederschläge, sofern eine solche vorhanden ist, nicht zurückgeht. Gehalte über 0,03 g/l Chromsäure verstärken die Gasentwicklung und führen, wie bereits erwähnt, zu einer Senkung der Stromausbeute. Dreiwertiges Chrom ist in seiner Wirkung weniger schädlich als Chromsäure.

Die früher geäußerte Vermutung, daß diese besondere Wirkungsweise der Chromsäure ausschließlich auf ihren depolarisierenden Einfluß auf die Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist¹⁾, deckt sich mit den Beobachtungen HOTHERSALLS und HAMMONDS²⁾ nicht. Hiernach kann die Wirkung der Chromsäure nur zu einem geringen Teil durch die Depolarisation der Wasserstoffabscheidung verursacht sein. F. PIETRAFESA³⁾ sucht die wahre Ursache dieser Erscheinung in der Bildung von Chromchromat und Chromhydroxyd auf der Kathodenfläche, welche Stoffe dann ihrerseits als Zentren für die Bildung von Gasblasen depolarisierend wirken.

Zur Regenerierung von Nickelbädern, die mit Chromsäure verunreinigt sind, gibt es drei Methoden:

1. Die Ferrosulfat-Methode. Man setzt dem Bade für je 100 g Chromsäure 1 kg Ferrosulfat in Form einer 5–10proz. Lösung zu und stellt dann den p_H -Wert unter gründlichem Umrühren auf ca. 3,0. Hierauf läßt man $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, stumpft dann mit überschüssigem Nickelcarbonat ab, kocht und filtriert.
2. Die Wasserstoffsuperoxydmethode. Man stellt den p_H -Wert des Bades auf ca. 3,0 und erwärmt auf ca. 70°. Hierauf setzt man 500 cm³ Wasserstoffsuperoxyd 30proz. auf 100 Liter Bad zu; diese Zugabe muß unter kräftigem Umrühren erfolgen, wobei sich die Flüssigkeit schwach grünblau färbt; diese Farbe verschwindet nach einiger Zeit. Hiernach wird der p_H -Wert des Bades mit chemisch reinem verdünntem Ammoniak auf ca. 6,3 gestellt. Nun ist die Flüssigkeit ca. 30 Minuten lang durchzukochen, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören. Beim Abkochen werden gleichzeitig etwa im Bade vorhandene Verunreinigungen (z. B. Eisen) ausgefällt. Schließlich wird das Nickelbad gefiltert und der p_H -Wert wieder auf 5,6 gestellt, wonach das Bad wieder verwendungsfähig ist, sofern die Verunreinigung durch Chrombad nicht zu groß war.
3. Einblasen von Luft. Bei geringer Verunreinigung des Bades mit Chromsäure gelingt die Zerstörung des Fremdstoffes manchmal schon durch 24-stündiges Einblasen von Luft bei einer Badtemperatur von 35°.

d) Nitrate. Die Wirkung der Nitrate in Nickelbädern wird ausführlich im Kapitel über Porenbildung besprochen. Aussicht auf Zerstörung vorhandener Nitrate besteht nur dann, wenn der Nitratgehalt niedrig ist. In diesem Fall wird der p_H -Wert des Bades auf ca. 3,0 gestellt und während der Dauer eines sechsstündigen Durcharbeitens durch ständige Zugabe von Schwefelsäure konstant gehalten. Der kathodisch zur Abscheidung gelangende Wasserstoff bewirkt eine allmähliche Reduktion des Nitratgehaltes. Es empfiehlt sich, das Bad jede Stunde einmal durchzurühren.

¹⁾ D. J. MACNAUGHTAN u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 481/9.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 1574/82.

³⁾ Atti Congresso naz. Chim. pura appl. 4 (1933) S. 776/85.

e) **Fremdkörper im Bade, Einschlüsse, Knospen und Knoten im Niederschlag.** Über die Knospen- und Knotenbildung von Nickelniederschlägen haben C. UPTHEGROVE und E. M. BAKER¹⁾ eine eingehende photomikrographische Untersuchung durchgeführt. Als Ursache wird das Vorhandensein von Verunreinigungen auf der zu galvanisierenden Oberfläche angeführt, welche während des elektrolytischen Abscheidungs Vorganges in den Niederschlag einwachsen. Besonders deutlich kann man diese Erscheinung bei kombinierten Nickel-Kupfer-Nickel-Niederschlägen beobachten. In keinem der untersuchten Fälle konnte festgestellt werden, daß die Metalloberfläche selbst irgendwelche Unregelmäßigkeiten besaß.

Knospenbildung ist insofern nachteilig, als die hervorstehenden Partien beim Polieren abgerissen werden, und die unter den Knoten liegende Niederschlagschicht nur sehr dünn ist. Das einzige Mittel gegen Knotenbildung ist die sorgfältige Filterung der Bäder. Galvanische Bäder, welche feste, flüssige oder gasförmige Teilchen suspendiert enthalten, können Einschlüsse verursachen, wenn diese Teilchen auf der Kathode abgeschieden und durch den wachsenden Niederschlag bedeckt werden.

M. CYMBOLISTE verdanken wir eine sehr ausführliche Monographie über die Einschlüsse in elektrolytischen Niederschlägen, ihre Entstehung und ihren Einfluß auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften²⁾. In dieser systematischen Arbeit unterscheidet der Autor:

A. Einschlüsse, welche von der chemischen Zusammensetzung der Lösung unabhängig sind (z. B. Verunreinigungen).

1. Wenn die Verunreinigungen leitend sind, werden sie vom Niederschlag umhüllt, wobei ein Einschuß entsteht, welcher je nach Teilchengröße und Stromdichte Erhöhungen, Knollen oder Verästelungen verursacht.
2. Auf einer wenig leitenden Verunreinigung bildet sich der Niederschlag langsamer als auf der übrigen Oberfläche, wodurch der Überzug an dieser Stelle dünner wird und eine Vertiefung entstehen kann.
3. Wenn die Verunreinigung nicht leitend ist, wird die Kathode an jener Stelle isoliert, wodurch eine Pore entsteht.

B. Einschlüsse, welche mit der chemischen Zusammensetzung des Bades zusammenhängen (z. B. Nickelhydroxyd) und während des galvanischen Prozesses entstehen. In Abhängigkeit von ihrer Lage, Größe, chemischen Zusammensetzung und Leitfähigkeit können Einschlüsse örtliche Unregelmäßigkeiten oder eine allgemeine Änderung der Kristallstruktur hervorrufen; man kann sie in drei Gruppen unterteilen:

1. Feinste Einschlüsse, welche schwer zu finden sind und im Mikroskop oft unsichtbar ihre Gegenwart nur indirekt anzeigen, z. B.
 - a) dadurch, daß der Niederschlag nach dem Glühen nur langsam die Struktur des gegossenen Metalles annimmt³⁾,
 - b) durch Analyse der Verunreinigungen (Kohlenstoff, Sauerstoff usw.),
 - c) durch die verfeinerte Mikrostruktur des Niederschlages.
2. Einschlüsse, die unter dem Mikroskop sichtbar und voneinander unabhängig sind und sich senkrecht zur Oberfläche des Grundmaterials ausrichten. Sie können die Kristallgröße verändern, verursachen aber als kleine Teilchen keine Unregelmäßigkeiten in der Kristallisation; wenn sie jedoch größer sind, werden die Kristalle in abnormaler Weise orientiert.
3. Einschlüsse in regelmäßigen Schichten, welche parallel zur Oberfläche des Grundmaterials periodisch oder durch plötzliche Abscheidungen erzeugt werden. Diese verursachen eine allgemeine Strukturänderung, indem sie das Weiterwachsen des Kristallgefüges verhindern.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 389/418.

²⁾ Vorgetragen auf der ersten internationalen Fachtagung für Galvanotechnik, London 1937; ref. von R. SPRINGER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 113/4.

³⁾ G. E. GARDAM u. D. J. MACNAUGHTAN: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 755/64.

Die folgenden beiden Mechanismen erklären die Bildung der Einschlüsse:

1. Überdecken leitender Teilchen, wodurch ein Niederschlag auf den Verunreinigungen gebildet wird, der diese einschließt und eine Erhöhung hervorruft.
2. Bildung eines Niederschlages genügender Stärke um nichtleitende Teilchen herum, wodurch diese schließlich teilweise überdeckt werden und Löcher entstehen.

3. Allgemeine Reinigungsverfahren für Nickelbäder.

a) **Das Abkoch-Verfahren.** Beim Abkochen von Nickelbädern werden meist oxydierende Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat, Chlorkalk usw. zugesetzt. Im allgemeinen werden geeignete Gemische solcher sauerstoffabgebender Salze unter dem Namen „Regenerierungssalz“ verwendet. Das Abkochen wird wie folgt vorgenommen: Die Badflüssigkeit ist in einem gut emaillierten Kessel mit direktem Feuer oder in einer ausgebleiten Wanne mit Dampfschlange aus Bleirohr zum Sieden zu erhitzen, wobei man soviel reine 10proz. Sodalösung oder verdünntes Ammoniak unter ständigem Umrühren zusetzt, bis ein in die Badflüssigkeit getauchter Streifen rotes Lackmuspapier blau gefärbt wird oder LPW-Peha-Papier I einen Wert von 6,7 p_H zeigt. Hierauf gibt man pro 100 Liter 200 g Regenerierungssalz in kleinen Portionen unter gutem Umrühren hinzu. Die Zugabe des Regenerierungssalzes hat vorsichtig zu geschehen, damit kein Übersäumen stattfindet. Die Badflüssigkeit läßt man dann noch etwa 15–20 Minuten weiter kochen und prüft von Zeit zu Zeit mit Lackmus- oder Peha-Papier, ob die Reaktion sich nicht verändert hat; ist das Bad durch das Abkochen etwas saurer geworden, gibt man Sodalösung zu. Nun läßt man abkühlen und den Schlamm absitzen; die klare Lösung zieht man mit einem Heber ab; den Badrest, der die Verunreinigungen enthält, filtriert man durch ein Tuch, das vorher gut in Wasser ausgekocht wurde. Das verdampfte Wasser ist zu ergänzen. Das so gereinigte Bad ist dann in seiner Reaktion wieder richtigzustellen, d. h. man fügt so viel verdünnte reine Schwefelsäure unter Umrühren zu, bis ein p_H -Wert von 5,4–5,6 erreicht wird. Enthalten die Nickelbäder neben Eisen auch Spuren von Zink, so kann man das Zink bei dieser Gelegenheit gleich mit entfernen, wenn man einen großen Überschuß der Sodalösung zusetzt, wobei allerdings auch ein Teil des Nickels mit ausfällt.

Beim Abkochen von Nickelbädern mit Ammoniumpersulfat kann man immer wieder die Beobachtung machen, daß das Bad unmittelbar nach der Reinigung nicht einwandfrei arbeitet: die Nickelüberzüge fallen braun und sehr dünn aus, eine Erscheinung, die man sonst nur bei Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure oder Salpetersäure beobachten kann. Bisher wurde vermutet, daß das Ammoniumpersulfat beim Abkochen nicht völlig zerstört wird, und daß sich Reste dieses Salzes ungünstig auf die Niederschlagsbildung auswirken. Eine nähere Untersuchung der Angelegenheit ergab jedoch, daß Ammoniumpersulfat sogar in einer Konzentration von 3–5 g/l die Arbeitsweise von Nickelbädern noch nicht schädlich beeinflusst, während man beim Abkochen normalerweise nur 2 g/l dieses Salzes zusetzt. Außerdem ließ die Tatsache, daß man in abgekochten Bädern bereits am nächsten Tag einwandfrei arbeiten kann, vermuten, daß es sich nur um einen sehr unbeständigen Störungsfaktor handeln kann; das Ammoniumpersulfat aber ist bei Zimmertemperatur ein verhältnismäßig beständiges Salz. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, daß sich beim Abkochen von Nickelbädern mit Ammoniumpersulfat Nickel-(3)-sulfat bildet, welches einerseits die Niederschlagsbildung in der beobachteten Weise zu stören vermag, andererseits aber infolge seiner besonderen Unbeständigkeit bereits am nächsten Tage nicht mehr vorhanden ist.

b) Die Permanganat-Methode. Diese Methode ist von MACNAUGHTAN und HOTHERSALL¹⁾ vorgeschlagen und von HOTHERSALL und GARDAM²⁾ abgeändert worden. Die Permanganatmethode eignet sich zur Entfernung von organischen Verunreinigungen, sowie von Eisen, Aluminium und Zink (aber nicht von Kupfer) aus anorganischen Nickelbädern. Für Bäder, welche organische Zusätze, wie z. B. Citrate, Tartrate oder organische Glanzbildner enthalten, ist diese Methode nicht anwendbar.

Prinzip: Dem angesäuerten Bade wird Kaliumpermanganat zugesetzt, um die organischen Verunreinigungen durch Oxydation zu zerstören und das zweiwertige Eisen in die dreiwertige, leicht ausfällbare Stufe überzuführen. Durch die nachfolgende Neutralisation werden das dreiwertige Eisen, sowie Aluminium und Zink in Form gelatineartiger Hydroxyde ausgefällt. Bei der Reduktion des Permanganats entsteht unlösliches, rötlichbraunes Mangansuperoxyd, welches auch die kolloiden Hydroxyde der erwähnten Fremdmetalle mitreißt.

Ausführung der abgeänderten Methode:

1. Der p_H -Wert wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf etwas unter 3,0 gesenkt.
2. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und soviel Permanganatlösung zugegeben, bis die Rosafärbung nach 10–15 Minuten langem Kochen nicht verschwindet. Hierzu sind im allgemeinen 0,1–0,2 g/l Permanganat nötig; bei stark verunreinigten Bädern mag das 5–10fache dieser Menge erforderlich sein.
3. Der p_H -Wert des Bades wird durch Zugabe von 3–4 g/l Nickelcarbonat erhöht.
4. Überschüssiges Kaliumpermanganat, welches an der Rosafärbung erkennbar ist, wird durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd entfernt, wobei jedoch ein Überschuß dieses Oxydationsmittels zu vermeiden ist. Während der Wasserstoffsuperoxydzugabe muß die Lösung gründlich umgerührt werden.
5. Man filtert das Bad und stellt den p_H -Wert durch Zugabe von Säure richtig.

Bemerkungen:

1. Da sich nach diesem Verfahren Mangansuperoxyd bildet, wird die Oxydationswirkung des Permanganats durch die adsorbierende Wirkung des Mangansuperoxyds unterstützt.
2. Der einzige Nachteil dieser Methode liegt in der Notwendigkeit, die Lösung zum Sieden zu bringen. Die praktische Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß es ausreicht, das Bad auf 40° zu erwärmen und nach Zugabe des Kaliumpermanganats 48 Stunden lang stehen zu lassen. Sogar bei Zimmertemperatur kann man dieses Verfahren anwenden, doch dauert es dann etwa eine Woche, bis die letzten Verunreinigungen oxydiert sind. Im Interesse der Zeitersparnis wird man deshalb versuchen, nach Möglichkeit mit höheren Temperaturen zu arbeiten. Durch Zugabe einer überschüssigen Menge des Permanganats kann man den Vorgang beschleunigen.
3. In Holzwannen darf man diese Reaktion nicht durchführen, da das Holz angegriffen und die Permanganatlösung rasch entfärbt wird; ebenso sind Anodensäcke, Filtersäcke usw. aus dem Bade zu entfernen.
4. Nachprüfungen haben ergeben, daß der Elektrolyt nach der beschriebenen Behandlung nur etwa 6–10 mg/l Mangan enthält; schädlich wirkt Mangan erst bei Mengen über 1 g/l.

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 163/72.

²⁾ Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 609/12.

c) **Die Liscomb-Methode.** F. J. LISCOMB¹⁾ empfiehlt zur Reinigung von Nickelbädern folgende Methode: Man fügt dem Bade eine kleine Menge Ferrosulfat in gelöster Form unter gründlichem Umrühren zu. Hierauf wird die zur Oxydation des Ferrosulfats nötige Menge Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und der p_H -Wert auf 5,6 gestellt. Durch das sich bildende und ausfallende Ferrihydroxyd werden die Verunreinigungen mitgerissen.

d) **Die Radikalreinigung von Nickelbädern auf dem Wege des Durcharbeitens.** Diese an sich bequeme Methode ist mit einem erheblichen Nickelverbrauch verbunden. Das Bad, welches von Eisen, Zink, organischen Verunreinigungen oder anderen Fremdbestandteilen befreit werden soll, wird auf folgende Weise behandelt:

1. Man fügt dem Bade zunächst 100 cm³ Wasserstoffsuperoxyd je 100 Liter Bad unter gründlichem Umrühren zu und stellt den p_H -Wert auf 6,3.
2. Man hängt auf die Warenstange dicht nebeneinander 10 cm breite, entfettete Eisenstreifen. Die Anodenstangen werden ebenfalls möglichst dicht mit Anoden behängt.
3. Man gibt den ganzen verfügbaren Strom auf das Bad (möglichst 4–5 V) und läßt 12–16 Stunden lang, am besten über Nacht, arbeiten. Bei dieser Durcharbeitung geschieht folgendes:
 - a) Der größte Teil der Fremdmetalle wird auf elektrolytischem Wege aus dem Bade herausgeholt.
 - b) An der Anode entwickelt sich Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff, wodurch eine teilweise Zersetzung vorhandener organischer Stoffe stattfindet.
 - c) Durch überschüssige Wasserstoffsuperoxydzugabe wird die Nickelabscheidung an der Kathode zurückgedrängt. An der Anode geht aber weiter Nickel in Lösung, wodurch das Bad unter Bildung von Nickelhydroxyd alkalisch wird. Das sich bildende Nickelhydroxyd reißt noch vorhandene Verunreinigungen anorganischer oder organischer Art zu Boden; Eisen wird hierbei gleichzeitig ausgefällt.
4. Das durchgearbeitete Bad wird durch ausgekochtes Nesseltuch gefiltert und hierauf wieder in die peinlich gesäuberte Wanne eingefüllt. Die Anoden werden sauber gekratzt, und nach richtiger Ansäuerung wird das durchgearbeitete Bad wieder einwandfreie Niederschläge ergeben. Dieses Verfahren ist auch zur Bekämpfung besonders hartnäckiger Fälle von Porenbildung geeignet.

Über die elektrolytische Reinigung von Nickelbädern hat u. a. L. WEISBERG²⁾ berichtet.

4. Fehlertabellen.

In jedem Betriebe kommt es vor, daß vernickelte Waren Fehler zeigen, was besonders dann auftritt, wenn Bäder längere Zeit nicht gearbeitet haben, oder wenn durch Unachtsamkeit Fremdstoffe in die Bäder gelangten, welche die sonst tadellose Vernicklung störend beeinflussen. Die praktisch vorkommenden fehlerhaften Erscheinungen sollen im nachstehenden aufgezählt und die notwendigen Maßnahmen zu ihrer Abstellung erörtert werden, um dem Praktiker zur raschen Orientierung ein Hilfsmittel an die Hand zu geben. Einzelheiten über die Beseitigung der aufgetretenen Fehler sind den betreffenden Abschnitten dieses Kapitels zu entnehmen.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 31 (1933) S. 235.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 451/3.

Fehlertabellen für Nickelbäder.

Art des Fehlers	Mögliche Ursachen	Beseitigung des Fehlers
Niederschlagsfehler:		
1. Der Niederschlag blättert ab oder läßt sich abziehen,	a) weil schlecht entfettet wurde; b) weil nicht in Säure dekapiert wurde; c) weil der Strom unterbrochen wurde; d) (bei Reparaturen) weil der ursprüngliche Nickelniederschlag nicht oder nur teilweise entfernt wurde;	a) man prüfe die Entfettungsbäder, Wasserspülwanne usw. nach. b) man führe eine Säuredekupierung ein. c) man prüfe alle Kontakte und säubere die Stangen der Leitungsarmatur, sowie die Aufhängedrähte. Man sehe nach, ob der Riemen auf der Dynamomaschine nicht schleift. d) man entferne den ersten Nickelniederschlag vollständig.
Besondere Fälle:		
A. Der abblätternde Niederschlag ist glänzend und hart,	e) weil das Bad mit organischen Stoffen verunreinigt ist; f) weil das Bad zu sauer ist;	e) man koche das Bad mit Regenerierungssalz ab. f) man stelle den p_H-Wert richtig.
B. Der Niederschlag läßt sich abreiben und ist dunkel, die Lösung ist trübe,	g) weil das Bad alkalisch ist;	g) man stelle den p_H -Wert durch Säurezugabe richtig.
C. Der Niederschlag blättert von gelöteten Stellen ab,	h) weil Nickel auf Weichlot schlecht haftet;	h) man verkupfere oder vermessinge die Teile 5–10 Min. lang vor der Vernicklung.
D. Der Niederschlag blättert in Flittern ab,	i) weil das Bad Cyanide enthält;	i) man koche das Bad mit Regenerierungssalz ab.
2. Der Niederschlag zeigt große Blasen,	a) weil die Ware zu lange elektrolytisch entfettet wurde, oder weil das Entfettungsbad nicht einwandfrei arbeitet;	a) man verkürze die Entfettungszeit und prüfe das Entfettungsbad nach.
3. Der Niederschlag zeigt kleine Blasen,	a) weil das Material porig ist und in den Poren noch Fettreste sitzen;	a) man entfette die Teile sorgfältig in Tri und anschließend in einem elektrolytischen Entfettungsbad.
4. An den Kontaktstellen der Ware bilden sich graue Flecken oder der Niederschlag scheidet sich erst weiß ab und wird nach kurzer Zeit grau,	a) weil die Leitfähigkeit des Bades zu gering ist; b) weil die Arbeitsstromdichte zu hoch ist;	a) man setze Leitsalz zu. b) man verringere die Amperezahl.

Art des Fehlers	Mögliche Ursachen	Beseitigung des Fehlers
5. Große Teile werden ungleichmäßig vernickelt; die nahe an der Anode liegenden Partien verbrennen, während die entfernteren kaum vernickelt werden,	a) weil die Elektrodenentfernung zu klein ist;	a) man verwende für diese Teile ein größeres Bad.
6. Die Ware zeigt in der unmittelbaren Nähe von Löchern oder Falzstellen schwarze Streifen,	a) weil die Ware nach der Entfettung nicht lange genug gewässert wurde;	a) man spüle und wässere sorgfältiger.
7. Der Niederschlag fällt dunkel aus,	a) weil das Bad alkalisch ist;	a) man stelle die p_H -Zahl richtig.
	b) weil das Bad Kupfer enthält;	b) man entkupfere auf elektrolytischem Wege.
8. Der Niederschlag zeigt senkrechte schwarze Streifen,	a) weil das Bad Zink enthält;	a) man entzinke laut besonderer Anweisung.
9. In den Vertiefungen der Wareteile bilden sich schwarze Flecken,	a) weil die Leitfähigkeit des Bades zu gering ist;	a) man erhöhe die Leitfähigkeit.
	b) weil das Bad alkalisch ist;	b) man stelle den p_H -Wert richtig.
	c) weil das Bad Zink, Kupfer oder Eisen enthält;	c) man beseitige die Fremdmetallverunreinigungen.
10. Der Niederschlag zeigt streifenförmige Vertiefungen,	a) weil das Bad organische Verunreinigungen enthält;	a) man koche mit Regenerierungssalz ab.
11. A. Der Niederschlag zeigt matte Flecken,	a) weil die Entfettung stellenweise ungenügend war;	a) man Sorge für bessere Entfettung.
B. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen fleckig,	b) weil das Bad zu viel Ammoniumchlorid enthält;	b) man verdünne das Bad und verstärke mit Nickelvitriol.
12. Der Niederschlag zeigt nach dem Trocknen gelbe Flecken,	a) weil der Überzug zu dünn ist;	a) man verlängere die Vernicklungszeit oder erhöhe die Stromdichte.
	b) weil das Bad alkalisch ist;	b) man stelle den p_H -Wert richtig.
	c) weil das Bad Eisen in Form basischer Kolloide enthält;	c) man entferne das Eisen oder setze Fluoride zu. Massenartikel spüle man nach dem Vernickeln in Kalkmilch.
13. Der Niederschlag (besonders auf Kleinteilen) wird nach dem Trocknen dunkel,	a) weil mit kalten oder feuchten Sägespänen zu langsam getrocknet wurde;	a) man verwende reine, harzfreie Sägespäne oder trockne in einer Zentrifuge möglichst rasch.
14. Während längerer Lagerung bilden sich auf der Ware grüne Flecken,	a) weil die Ware nach dem Vernickeln nicht sorgfältig genug gespült worden ist;	a) man spüle sorgfältig wiederholt in fließendem kaltem und anschließend in heißem Wasser.

Art des Fehlers	Mögliche Ursachen	Beseitigung des Fehlers
15. Die Ware wird im Bade schwarz,	a) weil die Pole vertauscht sind oder weil die Maschine sich umgepolst hat; b) weil die Stromzuführung unterbrochen ist;	a) man beseitige den Fehler. b) man prüfe die Stromzuführung nach.
16. Der Niederschlag fällt porig aus,	a) weil das Bad zu sauer ist; b) weil das Bad zu kalt ist; c) weil die Lösung zu dünn ist; d) weil der Metallgehalt zu niedrig ist; e) weil das Bad mit Fremdstoffen verunreinigt ist; f) aus nicht ersichtlichen Gründen;	a) man stelle den p_H -Wert richtig. b) man erhöhe die Temperatur. c) man verstärke das Bad. d) man setze Nickelvitriol zu. e) man reinige das Bad durch Abkochen oder nach der Permanganatmethode. f) man setze 30–50 cm ³ Wasserstoffsuperoxyd 30prozentig pro 100 Liter zu.
17. Der Niederschlag scheidet sich in Schichten ab,	a) weil der Strom öfter unterbrochen wurde; b) weil der Gegenstand während der Vernicklung öfters aus dem Bade herausgehoben wurde;	a) man behebe die Ursache der Stromunterbrechung. b) man vermeide das Herausheben der Ware während der Vernicklung.
18. Auf porösen Gußteilen bilden sich stellenweise tiefe Narben,	a) weil Rückstände vom Entfettungsbad, vom cyanid. Kupfer- oder Messingbad oder von Schleifschmutz in den Poren das Ansetzen des Niederschlages verhindern;	a) man entfette sorgfältiger, spüle gründlich und belasse die Teile vor dem Vernickeln einige Zeit in Weinsteinlösung.
19. Der Niederschlag ist, gemessen am durchgegangenen Strom, zu dünn und zeigt einen dunklen gelblichen Glanz,	a) weil das Bad mit Salpetersäure, Gelbbrenne oder Chromsäure verunreinigt ist; b) weil das Bad einen Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd oder Ammoniumpersulfat enthält;	a) man zerstöre die Verunreinigungen. b) man arbeite das Bad mit hohem Strom durch.
20. Der Niederschlag fällt rauh aus,	a) weil sich Schwebeteilchen im Bade befinden;	a) man filtere das Bad durch dichtes, gut ausgekochtes Nesseltuch.
Badfehler:		
21. Das Bad wird während des Arbeitens sauer,	a) weil es zu wenig Chloride enthält; b) weil die Anoden schwer löslich sind; c) weil die Anodenfläche zu klein ist; d) weil das Bad zu kalt ist;	a) man setze Chloride zu. b) man glühe die Anoden bei 750° aus. c) man vergrößere die Anodenfläche durch Einhängen weiterer Anoden. d) man erwärme das Bad.

Art des Fehlers	Mögliche Ursachen	Beseitigung des Fehlers
22. Das Bad wird während des Arbeitens alkalisch,	a) weil nach der Entfettung oder Verkupferung bzw. Vermessung ungenügend gespült wurde; b) weil das Bad zu viel Chloride enthält; c) weil das Bad zu wenig Borsäure enthält;	a) man verbessere die Spülung nach dem Entfetten usw. und dekapiere in Säure. b) man verdünne das Bad und setze Nickelvitriol zu. c) man setze Borsäure zu.
23. Das Bad kristallisiert aus,	a) weil es zu viel Ammoniumsalze enthält;	a) man trenne das Bad von den Kristallen und verwerfe die Kristalle. Das Bad selbst verdünne man um mindestens 10%. Die Kristalle aufzulösen und dem Bade zuzusetzen, ist zwecklos, da das Ausfallen immer von neuem auftreten wird. Im übrigen stumpfe man das Bad, wenn es zu sauer werden sollte, nicht mit Ammoniak ab, sondern mit Soda oder Nickelcarbonat.
24. Das Bad ist trübe und mißfarbig,	a) weil es alkalisch reagiert; b) weil es lange nicht gefiltert wurde; c) weil die Anoden Schlamm abgeben;	a) man stelle die pH -Zahl richtig. b) man filtere sorgfältig. c) man nähe die Anoden in Säcke ein.
25. Das Bad vernickelt zu langsam,	a) weil es zu geringe Leitfähigkeit besitzt; b) weil es zu kalt ist;	a) man setze Leitsalz zu. b) man erwärme das Bad.

5. Sonstiges Schrifttum.

Über die Haftfestigkeit von Nickelniederschlägen arbeiteten E. A. OLLARD¹⁾ und J. P. McLARE²⁾. Über die Mitabscheidung von Eisen mit Nickel berichten F. FOERSTER³⁾; K. ENGEMANN⁴⁾, R. KREMAN⁵⁾; V. KOHLSCHÜTTER und E. VUILLEUMIER⁶⁾; M. R. THOMPSON und C. T. THOMAS⁷⁾.

Über Verunreinigungen in Nickelbädern arbeiteten M. R. THOMPSON⁸⁾ und L. D. HAMMOND⁹⁾.

Die Spannungen in Nickelniederschlägen wurden von V. KOHLSCHÜTTER¹⁰⁾ und seinen Mitarbeitern ausführlich untersucht. Sie fanden, daß die Spannungen in

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 21 (1925) S. 81/7.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 20 (1924/5) S. 87/96.

³⁾ Elektrochemie (SV.) S. 376.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 17 (1911) S. 910/7.

⁵⁾ Mh. Chem. 34 (1913) S. 1757/1807.

⁶⁾ Z. Elektrochem. 24 (1918) S. 300/21.

⁷⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 42 (1922) S. 79/97.

⁸⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 359/96.

⁹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 103/34.

¹⁰⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 45 (1924) S. 229/47.

Niederschlägen mit steigender Stromdichte und steigendem Eisengehalt im Bade größer und mit steigender Temperatur und steigender p_H -Zahl bis zu einem gewissen Wert kleiner werden.

D. Die Nickelporen und ihre Bekämpfung.

1. Allgemeines.

Von allen Fehlern, die bei der elektrolytischen Vernicklung vorkommen können, tritt die Porenbildung zweifellos bei weitem am häufigsten auf und wird deshalb auch in diesem besonderen Kapitel behandelt. Über keine die Vernicklung betreffende Erscheinung ist so viel geschrieben worden, wie gerade über diese; kein Fehler ist aber auch schwieriger restlos zu beseitigen als die Porenbildung. Trotz der zahlreichen, bisher vorgeschlagenen Gegenmittel gibt es auch heute noch keinen Zusatz, welcher in jedem praktischen Falle hundertprozentig Abhilfe schafft. Man muß je nach Lage des Sonderfalles das hierfür am besten geeignete Mittel vorsehen.

2. Die Ursachen der Porenbildung.

Die Hauptursache für die Entstehung von Nickelporen ist in erster Linie das Festhaften von Gasblasen auf der Oberfläche eines im Wachsen befindlichen galvanischen Niederschlages. Am Orte der festsitzenden Gasblase vermag sich kein Metall abzuschcheiden, wodurch infolge des rundherum weiter wachsenden Niederschlages zwangsläufig eine Vertiefung, d. h. eine Pore entsteht. Demnach ist der Kampf gegen Porenbildung stets ein Kampf gegen das Festhaften von Gasblasen.

In den meisten Fällen ist dieses Gas Wasserstoff, welcher während der elektrolytischen Abscheidung gebildet wird. Doch ist der Wasserstoff nicht in allen Fällen für die Porenbildung verantwortlich, da man Poren z. B. auch in Kupferniederschlägen aus sauren Bädern finden kann, wo eine Wasserstoffabscheidung theoretisch unmöglich ist. In solchen Fällen kann das Gas, welches die Blase bildet, aus dem Bade, aus der Luft oder aus dem Grundmetall kommen. In diesem Zusammenhang verdient die Tatsache Erwähnung, daß die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur geringer wird.

Jede Gasblase ist bestrebt, an die Badoberfläche aufzusteigen mit einer Kraft, welche proportional ihrem Rauminhalt ist. Wenn dieser Tendenz keine andere Kraft entgegenstände, würde die Blase die Kathodenoberfläche sofort nach ihrer Bildung verlassen, ohne weiter zu wachsen. In diesem Fall würden sich naturgemäß keine Poren bilden. Der Aufstiegskraft der Blasen jedoch wirken die Adhäsionskraft der Blasen am Grundmetall und die durch die Viskosität des Bades bedingte Reibung entgegen. Die Wirkung der Viskosität wird bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Säuren und Basen in augenfälliger Weise sichtbar: In sauren Bädern beobachtet man große und in alkalischen Bädern stets sehr kleine Blasen. Bei der elektrolytischen Nickelabscheidung können Blasen bis zu 1 mm $\varnothing$ entstehen, ohne daß diese sich von der Kathodenoberfläche lösen; Blasen dieser Art bewirken Porenbildung. Für das Festhaften der Blasen an der Kathode können also zwei Ursachen in Frage kommen, nämlich die Adhäsionskraft zwischen Gasblasen und Kathodenfläche und die Viskosität der Lösung.

Dementsprechend kann man materialbedingte (a-d) und badbedingte (e-h) Ursachen der Porenbildung unterscheiden.

a) Unebenheiten (Kratzer, Knollen, Fremdkörper) oder Rauheiten der zu vernickelnden Oberfläche. M. SCHLÖTTER und H. SCHMELLENMEIER¹⁾ fanden,

¹⁾ Oberflächentechn. 15 (1938) S. 129/31.

daß die Porigkeit von Metallniederschlägen mit wachsender Rauheit der Oberfläche größer wird. Der Einfluß der Behandlung des Grundmetalls auf die Porigkeit von Nickelniederschlägen wurde von A. W. HOTHERSALL und R. A. F. HAMMOND¹⁾ ausführlich untersucht.

b) Oxyd-, Zunder- und Fremdmetalleinschlüsse in der Metalloberfläche. Oxydstellen im Grundmetall begünstigen den Ansatz von Wasserstoffblasen, wie von G. ELSSNER²⁾ gezeigt und durch Mikroaufnahmen illustriert wurde. Diese Aufnahmen zeigen sehr deutlich, daß die sich bildenden Wasserstoffblasen auf den Oxydstellen festhaften. Auch F. FULFORTH³⁾ hebt die wirtschaftliche Bedeutung der sorgfältigen Auswahl des zu galvanisierenden Eisens hervor.

c) Einschlüsse von Fett oder Poliermasse in Vertiefungen, über welche eine dünne Metallschicht während des Polierens fließt, die beim Beizen vor dem Galvanisieren aufgelöst wird.

d) Materialporen, deren Existenz man am besten mikroskopisch in einem Querschliff nachweist. Diese Poren verraten sich manchmal durch kleine „Würstchen“, welche im Trockenschrank infolge hineinpolierter Poliermasse sich langsam auf der Metalloberfläche bilden.

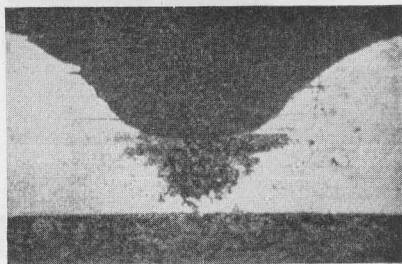


Abb. 384.

e) Schwebeteilchen (Staub, Anodenschlamm, Fettreste) im Bade. Abb. 384⁴⁾ zeigt einen Fall, in welchen sich Schwebeteilchen des Bades auf der Metalloberfläche abgesetzt und damit die Ursache für die Entstehung einer Pore gegeben haben.

f) Organische oder anorganische Verunreinigungen im Bade. A. CHAYBANY⁵⁾ führt die Porenbildung auf geringste Arsengehalte in Bade zurück.

g) Hohe Oberflächenspannung der Badflüssigkeit, während sinkende Oberflächenspannung die Bildung und das Hochsteigen von Wasserstoffblasen erleichtert. Es handelt sich hier um die Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig-gasförmig. Die Wasserstoffüberspannung, welche durch die Oberflächenspannung an der Grenzfläche flüssig-fest mitbestimmt wird, hat keinen direkten Einfluß auf die Porenbildung.

h) Die Ausfällung fein verteilter basischer Stoffe auf der Kathode infolge unrichtiger Arbeitsbedingungen oder infolge einer unzuweckmäßigen Zusammensetzung des Bades. Hierüber macht MACNAUGHTAN⁶⁾ die nachfolgend zusammengefaßten Angaben: Die physikalischen Eigenschaften der ausgefällten basischen Stoffe werden beträchtlich durch die Zusammensetzung des Bades beeinflusst, während ihre Menge bei einer bestimmten Stromdichte zum großen Teil durch die p_H -Zahl der Lösung bestimmt wird. So wurde z. B. bei 1 A/dm² unterhalb einer p_H -Zahl von 3,0 keine Porenbildung in Bädern beobachtet, die aus einfachen Salzen zusammengesetzt waren (WATTS-Bad); unter 2,6 p_H ließ sich auch in anderen komplizierter zusammengesetzten Nickelnickelbädern keine Porenbildung feststellen. Bei hohen p_H -Zahlen schien die Porenbildung in einfachen Nickelnickelbädern hauptsächlich durch die

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 449/79.

²⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 130.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 127/8.

⁴⁾ M. CYMBOLISTE: Trans. electrochem. Soc. 70 (1936) S. 385.

⁵⁾ Metal Ind., Lond. 47 (1935) S. 423.

⁶⁾ D. J. MACNAUGHTAN, G. E. GARDAM u. R. A. F. HAMMOND: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) S. 729/54.

Abwesenheit von Alkalimetall verursacht zu sein. In einem Bad, welches weder Kalium- noch Natriumionen enthielt, war die Porenbildung sehr viel stärker als bei Gegenwart von Natrium- oder Kaliumsalzen. Diese Tatsache ist auf die bekannte stabilisierende Wirkung der Alkalimetallionen zurückzuführen, welche die Ausfällung von basischem Chlorid an der Kathode verhindern; Chloridzusätze befördern die Ausflockung basischer Stoffe erheblich. Anders liegen die Verhältnisse, wenn Verunreinigungen, insbesondere organischer Art, in das Bad gelangen. Kolloidale Verunreinigungen haben wahrscheinlich eine besondere Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften der gefällten basischen Substanzen und daher auch einen Einfluß auf die Porenbildung. Ein Zusammenhang zwischen der Porenbildung und dem an der Kathode entstehenden Wasserstoff bzw. dem Vorhandensein von kolloidalen Stoffen auf der Kathodenoberfläche konnte nicht gefunden werden.

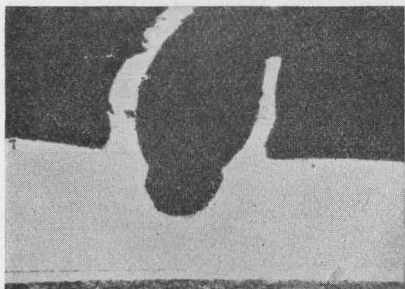


Abb. 385.

Die durch das Material bedingten Faktoren (a-d) kann man nach dem Vorschlag von CYMBOLISTE durch die Niederschlagskombination Nickel-Kupfer-Nickel wirksam ausschalten, indem eine genügend starke, polierte Kupferzwichenschicht die materialbedingte Porenbildung verhindert. Mittels geeignet vorbehandelter Kupferoberflächen ist es demnach auch möglich, das Studium der Porenbildung auf die bad-

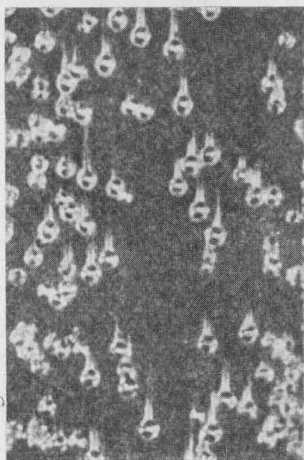


Abb. 386.

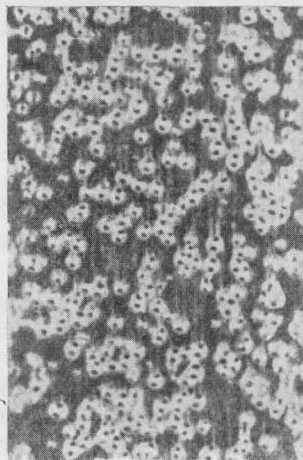


Abb. 387.

bedingten Faktoren zu beschränken. HOTHERSALL und HAMMOND¹⁾ beschrieben, wie man sehr dünne ($2,5 \mu$ starke) und trotzdem porenfreie Niederschläge erhalten kann. Die beschriebene Arbeitsweise ist für Forschungszwecke von großer Bedeutung, weil sie zuverlässig und rasch das Studium des Einflusses der verschiedenen Faktoren, welche Porigkeit verursachen, ermöglicht. Die Methode besteht in der Verwendung eines besonders präparierten Elektrolyteisens als Grundmetall, auf welchem Nickel aus einer sorgfältig gefilterten Lösung mit Hilfe von Platinanoden abgeschieden wird.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 449/79.

Eine besondere Art von Poren beschrieben M. CYMBOLISTE und J. SALAUZE¹⁾. Sie stellten in einer sehr ausführlichen Arbeit über Blasenporen in elektrolytischen Niederschlägen fest, daß diese Poren, welche aus der Kathodenoberfläche herausragen (siehe Abb. 385 bis 387) in der Weise entstehen, daß sich auf Wasserstoffblasen elektrolytisch leitende Schichten basischer Salze bilden, auf welchen sich Nickel abscheidet. Diese basischen Salze können auf den Wasserstoffblasen plötzlich oder langsam und im letzteren Fall entweder gleichmäßig oder ungleichmäßig gebildet werden. Diese drei Möglichkeiten der Bildung von Schichten aus basischen Metallsalzen können drei verschiedene Arten von Wasserstoffporen ergeben, welche genau beschrieben werden. U. a. wurde auch gefunden, daß Erhöhung der Temperatur und der Stromdichte die Bildung von Blasenporen begünstigt. In Nickelbädern verschwindet diese Porenart unter 2,0 und über 5,8 p_H völlig.

3. Die Bekämpfung der Nickelporen.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Porenbildung durch die Oberfläche des Materials (a-d) oder durch den Zustand des Bades (e-h) bedingt sein kann; in vielen Fällen werden beide Faktoren zusammenwirken.

Die ausschließlich materialbedingten Ursachen der Porenbildung wird man am besten, wie bereits erwähnt, durch eine starke Verkupferung mit nachfolgendem Polieren der Oberfläche ausschalten.

Die badbedingten Ursachen der Porenbildung jedoch bekämpft man durch Zusatzmittel, deren große Zahl bereits darauf hindeutet, daß es bis heute noch kein unbedingt wirksames Allheilmittel gegen badbedingte Nickelporen gibt. Diese Zusatzmittel lassen sich in mehrere Gruppen einteilen.

a) Oxydationsmittel. In weitaus den meisten Fällen werden Nickelporen auch heute noch durch Zugabe von Oxydationsmitteln bekämpft, deren Wirksamkeit sich auf eine Zerstörung der Wasserstoffblasen bereits im Entstehungszustand gründet, wobei das Oxydationsmittel selbst verbraucht wird. Die Wirkung der Oxydationsmittel ist also nicht so zu verstehen, daß sich die Wasserstoffblasen erst bilden und dann wegoxydiert werden. Infolge der direkten Oxydation von eben entladene Wasserstoff kommt es gar nicht zur Bildung von Wasserstoffblasen, sofern genügend Oxydationsmittel vorhanden ist.

Grundsatz muß dabei immer sein, daß Oxydationsmittel nur in geringen Mengen Nickelbädern zugesetzt werden dürfen, weil sie depolarisierend wirken und die kathodische Stromausbeute senken. Eine interessante graphische Illustration dieser Tatsache gaben HOTHERSALL und HAMMOND²⁾ (Abb. 388). Als Versuchsbad diente folgender Elektrolyt:

Nickelvitriol	210 g/l
Chlornickel	30,3 g/l

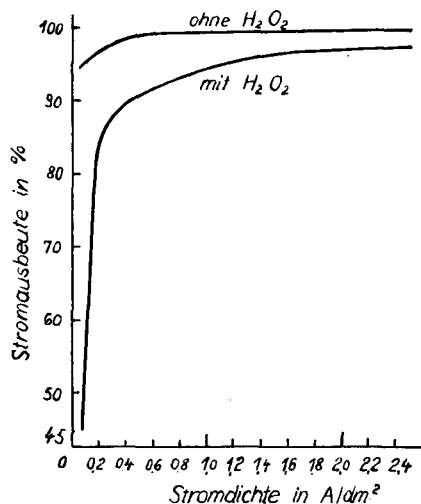


Abb. 388.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 233/46.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 1574/82.

Borsäure	30 g/l
Wasserstoffsuperoxyd ¹⁾	0,12 g/l
pH-Zahl	5,4
Temperatur	35°.

Die Abbildung zeigt, wie stark die Stromausbeute insbesondere bei niedrigen Stromdichten gesenkt wird, was sich naturgemäß auch auf die Streufähigkeit wasserstoffsuperoxydhaltiger Bäder sehr nachteilig auswirken muß. Außerdem begünstigt ein Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd die Bildung spannungsreicher und brüchiger Niederschläge.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird von allen Oxydationsmitteln am meisten verwendet; es ist preiswert und hinterläßt außer Wasser keinerlei Rückstände.

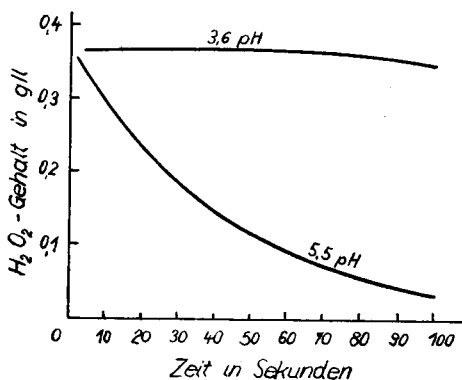


Abb. 389.

Überschüssige Mengen werden zum Unterschied von Nitratzusätzen schon nach kurzer Zeit durch Selbstzersetzung entfernt. Außerdem besitzt Wasserstoffsuperoxyd den Vorteil der leichten analytischen Kontrollierbarkeit. Zum ersten Male wurde Wasserstoffsuperoxyd wohl von MADSEN²⁾ zur Porenbekämpfung verwendet. Er empfahl, einem neu angesetzten Bade 80 cm³ 30proz. Wasserstoffsuperoxydlösung auf 100 Liter zuzusetzen und den Verbrauch durch Zugabe von 40 cm³ auf 100 Liter nach 24stündigem Arbeiten auszugleichen. Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds beruht auf der Abspaltung von Sauerstoff

($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$), welcher den im Bade gelösten oder elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff oxydiert und dadurch die Bildung von Blasen an der Warenoberfläche verhindert. Da der im Bade gelöste Wasserstoff nur langsam oxydiert wird, empfiehlt es sich, das Oxydationsmittel stets am Vorabend zuzusetzen.

Ein anschauliches Bild der Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in Nickelbädern verschiedener pH-Zahl gibt nach A. W. HOTHERSALL und R. A. F. HAMMOND Abb. 389³⁾. Als Versuchslösung diente die oben erwähnte Badzusammensetzung. In der gleichen Richtung liegt der von G. U. GREENE⁴⁾ gefundene Tatbestand, daß Nickelhydroxyd die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds befördert (Abb. 390); im gleiche Sinne wirkt auch Temperaturerhöhung (Abb. 391).

Nitrate wurden als Porenverhütungsmittel von BALLAY vorgeschlagen. Eine Zugabe von 0,2 g/l Nickelnitrat, 0,05–0,1 g/l Natriumnitrat oder 0,085 g/l Salpetersäure genügt in vielen Fällen zur Beseitigung der Porenbildung. Im Gegensatz zu Wasserstoffsuperoxyd zersetzen sich Salpetersäure oder Nitrate nicht spontan. Da ein zu hoher Nitratgehalt glänzende und brüchige Niederschläge verursacht und die Stromausbeute und Streufähigkeit herabsetzt, muß eine Zugabe überschüssiger Mengen sorgfältig vermieden werden. Die Abhängigkeit der Stromausbeute vom Nickelnitratgehalt erläutert Abb. 392.

¹⁾ 0,12 g/l Wasserstoffsuperoxyd 100proz. entsprechen ca. 35 cm³ Wasserstoffsuperoxyd 30proz. auf 100 l; es ist also jene Menge, die man Nickelbädern normalerweise zusetzt.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 45 (1924) S. 249/58.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 1574/82.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 76 (1939) Vordr. 1.

HOTHERSALL und HAMMOND¹⁾ haben in einer ausführlichen Untersuchung vergleichsweise die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Nickelnitratzusätzen auf kathodische Stromausbeute, Härte, Porenbildung, Kathodenpotential und Wasserstoffabscheidung an der Kathode studiert, wobei Bäder zur Anwendung kamen,

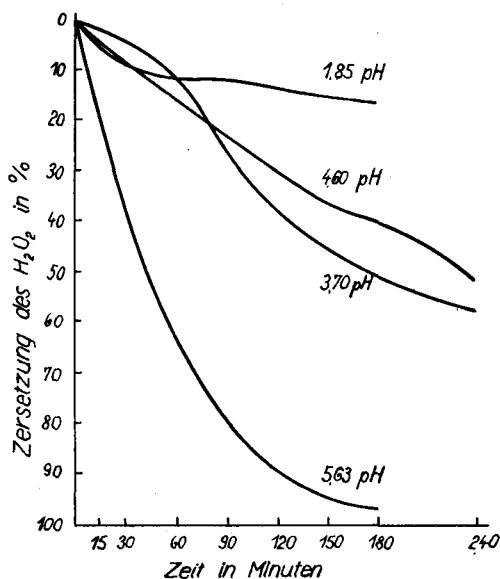


Abb. 390.

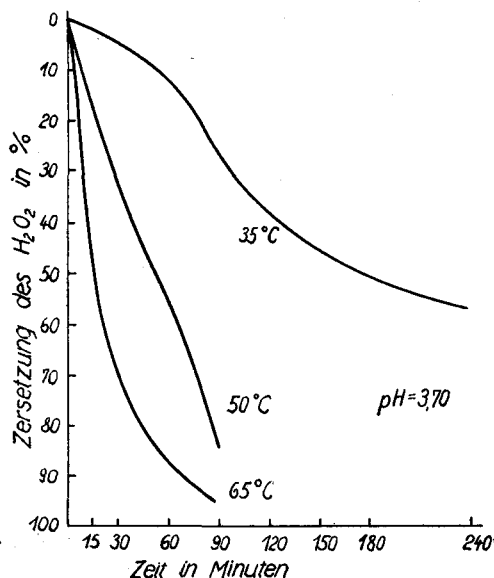


Abb. 391.

welche aus chemisch reinen Salzen angesetzt wurden; als Puffersubstanz diente Borsäure oder Ammoniumsulfat. Bei dieser Untersuchung ergab sich, daß die oxydierenden Zusätze in erster Linie durch Depolarisation der Wasserstoffentladung wirken. Die kathodische Stromausbeute sank linear mit steigender Konzentration des Oxydationsmittels, und zwar in allen Lösungen; diese Wirkung war bei hoher p_H -Zahl etwas größer als bei niedrigen p_H -Werten.

Das Nitrat wurde zu Ammoniak reduziert, wobei festgestellt wurde, daß die Wirkungen der beiden Oxydationsmittel etwa äquivalent sind, d. h. $1 \text{ g NO}_3 = 2,2 \text{ g H}_2\text{O}_2$.

Die Zusätze von Oxydationsmitteln erhöhten die Härte, die inneren Spannungen und das glänzende Aussehen der Niederschläge, welche Neigung zum Abblättern zeigten; dieses mag eine Folge der Ausfällung von basischen Stoffen sein. Bei steigendem Gehalt an Oxydationsmitteln wurde die Wasserstoffentwicklung an der Kathode unter allen Versuchsbedingungen allmählich auf Null herabgesetzt. Bei weiterem Zusatz wurde ein Wiederbeginn der Wasserstoffentwicklung beobachtet,

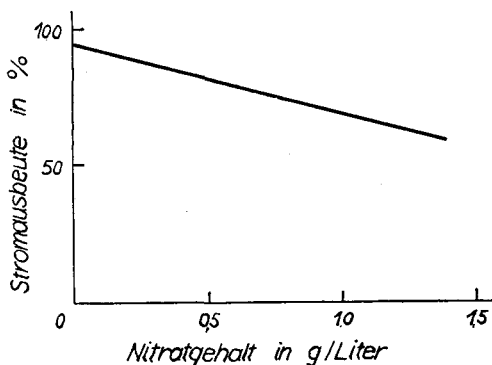


Abb. 392.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 46 (1935) S. 201/2, 251/4, 392/3.

ausgenommen bei Nitratzusätzen zu ammoniumsulfathaltigen Bädern. Dieser Wiederbeginn der Gasentwicklung wurde von einem beträchtlichen Anstieg des Kathodenpotentials begleitet.

Wichtig für jedes Zusatzmittel ist die Möglichkeit seiner analytischen Kontrolle. Leider gibt es keine einfachen Mittel, den geringfügigen Nitratgehalt quantitativ zu bestimmen, wodurch dieser Zusatz in gewisser Hinsicht den organischen Glanzzusatzmitteln ähnlich ist, deren Gehalt nur durch Versuche geschätzt werden kann. Ein weiterer Nachteil des Nitrates liegt in der Schwierigkeit, einen zufällig in das Bad gelangten Überschuß zu entfernen.

Zum Unterschied hiervon ist die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehaltes verhältnismäßig einfach, und Überschüsse hiervon können durch verschiedene Methoden leicht beseitigt werden.

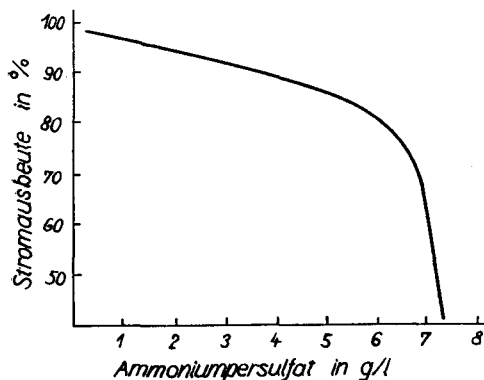


Abb. 393.

Außerdem kann man Verunreinigungen aus dem Bade durch das Zusammenwirken von Eisen-(2)-salzen und Wasserstoffsuperoxyd in einfacher Weise durch Mitreißen ausfällen. Man wird deshalb vorzugsweise kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd zugeben und diesen Zusatz häufig wiederholen, wodurch auch die Streukraft nicht so ungünstig beeinflusst wird wie bei größeren Zusätzen.

Unter einem p_H -Wert von 3,5 haben Zusätze von Wasserstoffsuperoxyd und Nickelnitrat keine Wirkung. Doch haben MACNAUGHTAN, GARDAM und

HAMMOND gezeigt, daß Porenbildung nicht auftritt, wenn der p_H -Wert genügend niedrig liegt. Porenbildung in Bädern mit niedriger p_H -Zahl kann man nur durch Entfernung der Verunreinigungen, die für die Porenbildung verantwortlich sind, ausschalten.

Natriumperborat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) wurde zum ersten Male wohl von der ROESSLER & HASLACHER Chem. Co.¹⁾ empfohlen. Es verbraucht sich in Nickelbädern rascher als Wasserstoffsuperoxyd. Der Grund für den raschen Verbrauch liegt darin, daß sich dieses alkalisch reagierende Salz bei Gegenwart von Säure unter Abgabe von Sauerstoff und teilweiser Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Die Wirkung von Natriumperborat ist also fast identisch mit jener von Wasserstoffsuperoxyd. Der einzige Vorteil dieses Salzes wäre evtl. darin zu sehen, daß es puffernde Borate hinterläßt.

Ammoniumpersulfat hat sich in einzelnen Fällen als sehr wirksames Mittel zur Porenbekämpfung erwiesen. Allerdings darf man von diesem Salz nicht zu viel zusetzen, weil sonst die Stromausbeute und damit auch die Streufähigkeit zu gering wird, wie Abb. 393 zeigt. Als Elektrolyt diente ein normales Schnellvernicklungsbad; die Stromdichte betrug bei dieser Versuchsreihe 1 A/dm^2 , die Temperatur etwa 25° .

Auch Ammoniumperphosphat ist als Porenbekämpfungsmittel vorgeschlagen worden, doch vermochte sich dieses Salz nicht durchzusetzen.

b) Reinigungsmittel. Da Porenbildung auch durch gelöste Verunreinigungen, wie organische Substanzen, Eisensalze usw., hervorgerufen werden kann, wirken

¹⁾ Brass World 28 (1932) S. 38.

sich alle Maßnahmen, die diese Verunreinigungen beseitigen, gleichzeitig porenverhütend aus. Nach einem für diesen Zweck entwickelten Verfahren wird die Lösung mit Chlor behandelt, worauf feinverteilte Kieselgur zugefügt wird, die man nachher durch Filterung entfernt. Nach einem anderen Vorschlag, welcher sich auf die wohlbekannte adsorbierende Wirkung von frisch gefällten Eisenverbindungen auf kolloide Substanzen gründet, wird Eisen-(2)-sulfat zu Bädern hoher p_H -Zahl zugefügt; durch zugesetztes Wasserstoffsuperoxyd wird das zweiwertige Eisen oxydiert und auf diese Weise eine Ausfällung bewirkt, welche die Verunreinigungen mitreißt. Nach einem dritten Verfahren werden die organischen Verunreinigungen durch Behandlung mit Kaliumpermanganat oxydiert (0,1–0,2 g/l). Nach einer vierten Vorschrift kocht man das Bad nach Zugabe von 5 g/l Nickelcarbonat 1 Stunde ab und läßt mehrere Tage stehen. Weitere Verfahren zur Reinigung von Nickelbädern wurden im Kapitel über Bad- und Vernicklungsfehler¹⁾ gebracht.

Eisenverunreinigungen, welche durch kolloidale Ausfällung die Porenbildung begünstigen, kann man auch durch Komplexbildung teilweise unschädlich machen. Hierzu eignen sich vor allem Zusätze von citronensauren und weinsauren Salzen²⁾.

Aktive Kohle vermag durch ihre adsorbierende und reinigende Wirkung ebenfalls als Porenbekämpfungsmittel zu wirken; allerdings hat die Erfahrung gelehrt, daß Zusatzmittel des Handels, welche aktive Kohle enthalten, Nickelniederschläge gröber machen können.

c) Salzzusatzmittel. Wie bereits erwähnt, erschweren Kalium- und Natriumsalze durch ihre stabilisierende Wirkung auf Kolloide die Porenbildung. Auch Fluoride sind als wirksames Porenbekämpfungsmittel oft empfohlen worden, doch hängt ihre Wirksamkeit von verschiedenen Umständen ab.

Über die Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung von Fluoriden in Nickelbädern gibt nachfolgende Löslichkeitstabelle Auskunft:

Salz	Löslichkeit in g/l
Magnesiumfluorid .	$8,7 \cdot 10^{-3}$
Natriumfluorid . .	4
Kaliumfluorid . . .	48
Kobaltfluorid . . .	1
Eisen-(2)-fluorid . .	wenig löslich
Eisen-(3)-fluorid . .	0,1

Diese Tabelle ist nach verschiedener Richtung sehr aufschlußreich. Zunächst zeigt sie, daß es keinen Zweck hat, magnesiumhaltigen Nickelbädern (wozu die meisten neuzeitlichen Hochleistungsbäder gehören) Fluoride zuzusetzen, weil diese sofort in Form der schwerlöslichen Magnesiumverbindung ausfallen. In magnesiumfreien Nickelbädern haben Fluoridzusätze die Möglichkeit, zwei- und dreiwertiges Eisen auszufällen und insofern günstig zu wirken.

d) Benetzungsmittel. Der Nachteil sämtlicher oxydierender Zusatzmittel zur Porenbekämpfung liegt in ihrer verhältnismäßig geringen Beständigkeit. Die neuzeitliche Schnellvernicklung aber verlangt gebieterisch nach stabileren Zusätzen. Diese hat man in den letzten Jahren (seit etwa 1935) in Gestalt geeigneter Benetzungsmittel gefunden, welche die Oberflächenspannung des Bades verringern und dadurch ein leichteres Aufsteigen der Wasserstoffblasen ermöglichen. Die heute für Zwecke der Porenbekämpfung gebräuchlichen Benetzungsmittel lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

¹⁾ Siehe S. 487.

²⁾ F. v. WURSTEMBERGER: DRP. 568471 vom 5. 3. 1932.

1. Natriumalkylsulfate und Alkyl-naphthalinsulfonate, welche bei hohem p_H -Wert besonders wirksam sind,
2. Fettsäureamide und Natriumalkoholsulfate, welche in Bädern mit niedrigen p_H -Werten verwendet werden,
3. Oberflächenaktive organische Stoffe verschiedenster Zusammensetzung, welche bei niedrigen und hohen p_H -Werten wirksam sind.

Der Gehalt dieser Zusätze im Bade muß oft kontrolliert werden, weil ein Überschuß die Arbeitsweise des Bades beeinträchtigen oder erst recht Porenbildung verursachen kann.

Über Benetzungsmittel zur Vermeidung der Porenbildung in Nickelporen wurde auch in Deutschland gearbeitet¹⁾. Die Wirkung des Natriumphenolsulfonats, welches gelegentlich als Porenbekämpfungsmittel empfohlen worden ist^{2) 3)}, beruht ebenfalls auf seinen benetzenden Eigenschaften.

e) **Sonstige Maßnahmen.** In allen Fällen wird eine Erwärmung des Bades die Porenbildung zurückdrängen; im gleichen Sinne wirkt sich eine Verdünnung zu stark eingedickter Bäder und Bewegung der Ware oder des Bades z. B. durch Einblasen von Luft aus. Da das Einblasen von Luft während des Arbeitens zu harten Niederschlägen führen kann, wurde versucht, nach Arbeitsschluß einige Stunden lang gründlich Luft durch das Bad hindurchzublasen. Auch diese Maßnahme hat sich in verschiedenen Fällen als vorteilhaft erwiesen; allerdings wirkt dann die Luft nicht als Beweg, sondern als Reiniger des Bades, indem sie das zweiwertige Eisen oxydiert und ausfällt.

Nach einer anderen praktischen Erfahrung können helle Nickelporen durch eine Aktivierung der Anode (Kratzen oder Absäuern in Salzsäure) beseitigt werden; dunkle Poren dagegen kann man durch starke Ansäuerung des Bades bekämpfen.

Auch Wechselstromüberlagerung verhindert durch geringfügige Abscheidung von naszierendem Sauerstoff an der Ware die Bildung von Wasserstoffblasen und wirkt dadurch porenverhütend.

4. Patente auf dem Gebiete der Porenverhütung.

E. P. 244166 v. 11. 9. 1924 der Madsenell Corp., New York schützt die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

E. P. 251010 v. 21. 1. 1925 schützt E. A. OLLARD das Durchleiten ozonisierter Luft zur Porenbekämpfung.

DRP. 655146 v. 27. 10. 1934 der Schering A.-G., Berlin schützt ein Präparat, welches neben aktiver Kohle oxydierende Stoffe enthält.

F. P. 789921 v. 11. 5. 1935 (A. Prior. v. 14. 2. 1935) der Harshaw Chem. Co.⁴⁾ schützt Zusätze von Gluconaten oder sulfonierten Alkoholen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen zur Senkung der Oberflächenspannung auf 40–50 dyn/cm.

Rezeptbeispiel:

Nickelvitriol	120–370 g/l
Chlornickel	22–52 g/l
Borsäure	22–37 g/l
Natriumgluconat	0,75 g/l
Stromdichte	0,5–8 A/dm ²
Temperatur	43°
p_H -Wert.	normal

¹⁾ E. WALTER: Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 8 (1934/5) S. 115.

²⁾ W. ECKARDT: Oberflächentechn. 11 (1934) S. 178.

³⁾ E. A. BLOUNT: Prod. Finish. 2 (1938) S. 37/9, 42; nach Nickel-Ber. (1938) S. 124.

⁴⁾ Siehe auch E. P. 438412.

5. Sonstiges Schrifttum.

Einige wertvolle und ausführliche Arbeiten, die auf dem Gebiete der Porenbildung und -bekämpfung erschienen sind, können hier nur kurz erwähnt werden.

M. CYMBOLISTE¹⁾ gibt eine sehr ausführliche Darstellung der Bildung und des Wachstums von Poren in elektrolytischen Niederschlägen, auf welche in diesem Zusammenhang leider nur hingewiesen werden kann. In einer bewunderungswürdigen Einzelarbeit, die man geradezu als eine Naturgeschichte der Porenbildung bezeichnen kann, schildert der Verfasser an Hand zahlreicher Abbildungen sämtliche möglichen Ursachen der Entstehung von Wasserstoffporen.

Mit Rücksicht auf die Unklarheit der Bedingungen, welche in den einzelnen Fällen Porenbildung veranlassen können, und mit Rücksicht auf die Ungewißheit, mit der Gegenmittel ihre Funktion ausüben, wurde von MACNAUGHTAN und HOTHERSALL eine groß angelegte Forschungsarbeit über die Gründe und die Verhütung der Porenbildung durchgeführt²⁾.

Über die Ursachen der Porigkeit elektrolytischer Niederschläge, insbesondere von Nickel auf Stahl, berichten A. W. HOTHERSALL und R. A. F. HAMMOND³⁾. Nach der Ansicht dieser Autoren scheinen Gasblasen, welche auf der Kathodenfläche festhaften oder beständig aufsteigen und neu gebildet werden, nicht zu den Hauptursachen der Porigkeit zu gehören, da in verschiedenen Fällen keine Verringerung der Porigkeit durch Verhinderung der Blasenbildung mittels Zugabe von oxydierenden Stoffen festgestellt wurde. Als Hauptaufgaben für eine weitere Bearbeitung des Gebietes bezeichnen HOTHERSALL und HAMMOND folgende Probleme:

1. Eine weitere Untersuchung der Unvollkommenheit der Grundmetalloberfläche, soweit sie für die Porigkeit verantwortlich ist.
2. Eine Untersuchung von Gegenmitteln, durch welche die Unvollkommenheit der Grundmetalloberfläche auf ein Minimum heruntergedrückt werden kann.
3. Eine Untersuchung der Polier- und Entfettungsmethoden vor dem Galvanisieren, welche die durch Einschlüsse von Poliermasse verursachte Porigkeit ausschaltet.
4. Bestimmung der Größe des Einflusses der verschiedenartigen Schwebeteilchen in technischen Nickelbädern, um Methoden zu finden, welche diese Ursachen der Porosität auf ein Minimum herabdrücken.

E. Schutzwert und Schichtstärke von Nickelniederschlägen.

1. Der Schutzwert.

Der Schutzwert galvanischer Niederschläge hängt hauptsächlich von der Schichtstärke ab. Jeder elektrolytisch erzeugte Niederschlag besteht bekanntlich aus einem mikrokristallinen Netzwerk, dessen Dichte unter sonst gleichen Herstellungsbedingungen mit seiner Schichtstärke zunimmt. Edle (elektropositive) Niederschläge, zu denen neben Nickel und Kupfer auch Zinn gehört, schützen das Grundmetall nur dann, wenn sie dicht sind. An undichten Stellen, wo das Grundmetall freiliegt, bildet dieses bei korrodierenden Angriffen die Lösungselektrode und wird rascher angefressen, als wenn überhaupt keine Schutzschicht vorhanden wäre.

Aus dieser Erkenntnis heraus und auf Grund systematischer Versuche wurden bereits im Jahre 1925 bestimmte Mindestschichtstärken als notwendig erkannt. Eine Untersuchung von C. T. THOMAS und W. BLUM⁴⁾ ergab, daß es nicht möglich

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 70 (1936) S. 379/96.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 24 (1928) S. 387/400, 497/509.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 449/79.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 69/102; 52 (1927) S. 271/88.

ist, absolut dichte Niederschläge auf Stahl zu erzeugen. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß ein rostschützender Niederschlag mindestens $25\ \mu$ stark sein muß. Die Forderung nach einer Schichtstärke von $25\ \mu$ ist dann auch in der folgenden Zeit immer wieder erhoben worden. Kombinierte Kupfer-Nickel-Niederschläge haben sich als günstig erwiesen; trotzdem ergaben die Versuche, daß kein Faktor einen ebenso großen Einfluß auf den Schutzwert eines Niederschlages besitzt wie die Schichtstärke. Auf Grund dieser Feststellungen wurde vom Bureau of Standards für rostsicere Niederschläge die Mindestschichtstärke von $25\ \mu$ festgelegt.

Diese Forderung wurde Ende 1936 von einer Fahrzeugfabrik in USA. noch weiter verschärft. Hiernach sollen Eisenteile, die ständig Witterungseinflüssen ausgesetzt sind (z. B. Autostoßstangen) eine durchschnittliche Auflagestärke von mindestens $50\ \mu$ und eine Mindestauflagestärke von wenigstens $25\ \mu$ besitzen. Die Standardspezifikationen für galvanische Niederschläge, welche von amerikanischen Fachgesellschaften auf Grund ausführlicher Versuchsreihen festgelegt wurden, sehen Schichtstärken von $19\ \mu$ für normale Beanspruchung und von $10\ \mu$ für geringe Beanspruchung vor, und zwar nach dem Polieren!

Bei Nickelniederschlägen der nachfolgend angegebenen Schichtstärken auf glattem Material sind bei einer Korrosionsprobe folgende Porenzahlen pro dm^2 festgestellt worden:

Schichtstärke in μ	Zahl der Poren pro dm^2
5	10
10	5
15	2
20	1
30	0,5

Einwüchse bei Nickelniederschlägen infolge ungenügender Filterung der Bäder werden beim Polieren oft herausgerissen und schwächen die Rostsicherheit. Man muß deshalb für sorgfältige Säuberung des Bades durch Filterung Sorge tragen.

Die American Electro-Platers' Society und die American Society for Testing Materials haben in Zusammenarbeit mit dem Bureau of Standards im Laufe von 2 Jahren umfangreiche Versuche zur Bestimmung des Schutzwertes verschiedener galvanischer Niederschläge auf Stahl durchgeführt. Die Untersuchungen¹⁾ behandeln im besonderen die Haltbarkeit von Vernicklungen und Verchromungen, fallweise mit Zwischenschichten von Kupfer, Zink und Cadmium, gegen verschieden starke Witterungseinflüsse.

Die Versuche ergaben folgendes:

1. Der Schutzwert der Vernicklung hängt in jedem Fall ganz von ihrer Schichtstärke ab. Vernicklungen bis zu einer Schichtstärke von $6\ \mu$ sind in der Außenatmosphäre praktisch unbrauchbar. In wenig angreifender Atmosphäre muß die Niederschlagsstärke mindestens $13\ \mu$, in stark angreifender Atmosphäre $25\ \mu$ betragen.
2. Die Vernicklungsbedingungen und die Art der Vorbehandlung haben keinen erheblichen Einfluß auf den Schutzwert. Die hierdurch hervorgerufenen Änderungen sind gegenüber dem Einfluß der Schichtstärke unbedeutend.
3. Durch einen teilweisen Ersatz der Vernicklung durch eine Kupfer-Zwischenschicht (Nickel-Kupfer-Nickel) wird der Schutzwert des Niederschlages im Seeklima stark herabgesetzt. Bei sehr dünnen Niederschlägen übt die Verkupferung immer einen schädlichen Einfluß aus, bei dicken Überzügen jedoch nur dann, wenn eine stark aggressive Atmosphäre einwirkt. Wenn außerdem noch eine Chromschicht vorhanden ist, so ist der Einfluß der Ververkupferung nur gering. Wird jedoch die Zwischenverkupferung poliert, so hat

¹⁾ W. BLUM, P. W. C. STRAUSSER u. A. BRENNER: J. Res. Nat. Bur. Stand. 13 (1934) S. 331/55.

die kombinierte Schicht einen höheren Schutzwert als eine einfache Nickelschicht gleicher Stärke!

4. Eine sehr dünne Verchromung von $0,25\ \mu$ ergab in einigen Fällen eine Verminderung des Schutzwertes, wenigstens dann, wenn diese auf Vernicklungen aufgebracht wurde. Verchromungen von $0,5$ – $0,8\ \mu$ Dicke beeinflussen den Schutzwert nur unbedeutend. Starke Verchromungen von $1,3$ – $2,5\ \mu$ verbessern den Schutzwert, besonders in einer Industrieatmosphäre.
5. Der Schutzwert einer Vernicklung wird durch Verchromung in einem Bad mit $0,5\%$ Schwefelsäure erhöht. Verchromungen, die bei einer Badtemperatur von 35° erzeugt werden, verhalten sich etwas günstiger als solche aus Bädern höherer Temperatur.
6. Eine Zinkzwischen-schicht setzt den Schutzwert so stark herab, daß die Haltbarkeit des kombinierten Überzuges geringer ist als die einer Vernicklung oder Verzinkung allein. Cadmium übt nur einen unbedeutenden Einfluß aus.
7. Zink- oder Cadmiumzwischen-schichten verursachen in angreifender Luft die Bildung weißer Flecken und Blasen auf der Nickeloberfläche.

Diese Ergebnisse wurden durch Aussetzung von je 5 Parallelproben im Frühjahr 1932 an den nachfolgend angeführten Orten gewonnen und entsprechen deshalb den wahren Verhältnissen der Praxis viel mehr als Ergebnisse von Korrosionsproben im Laboratorium.

1. Key-West (Florida): tropisches Seeklima — unmittelbare Einwirkung von Seewassersprühen.
2. New York: Einwirkung von Großstadtluft und Rauch.
3. Pittsburgh: Einwirkung von Industrieluft.
4. Sandy Hook: Einwirkung von Seeluft gemäßigten Klimas — teilweise Einwirkung von Rauch.
5. State College: Einwirkung von Landluft.
6. Washington: Einwirkung von Vorstadtluft (keine Industrie).

Die Versuchsdauer betrug 2 Jahre. Während dieser Zeit wurden in jedem Ort über 100 Beobachtungen vorgenommen. Zur Kennzeichnung des Schutzwertes wurden prozentuale Punktzahlen eingeführt.

2. Die Schichtstärke.

Bezüglich der Schichtstärke der üblichen Niederschläge sind in Praktikerkreisen manchmal falsche Ansichten verbreitet, und man hört oft von Niederschlagsstärken von $0,5$ – $1\ \text{mm}$ sprechen. Solche Schichtstärken sind wohl herstellbar, werden aber für Zwecke des Oberflächenschutzes niemals gebraucht; ja sie sind sogar für viele Zwecke unbrauchbar, da die so stark vernickelten Gegenstände nicht mehr im Kaliber passen würden. Die Stärke des in einer bestimmten Zeit gebildeten Niederschlages ist bedingt durch die angewendete Stromdichte in A/dm^2 und durch die Zeit, während welcher diese Stromdichte wirkt; nebenbei ist sie auch etwas abhängig von der kathodischen Stromausbeute des verwendeten Nickelbades, welche bei fast allen Nickelbädern zwischen 90 und 98% liegt.

Im theoretischen Teil wurde bereits ausgeführt, wie aus den genannten Zahlenangaben die Dicke des Niederschlages berechnet werden kann¹⁾. In nachstehender Tabelle sind für die praktisch üblichen Stromdichten bei einer angenommenen Stromausbeute von 90% die in bestimmten Niederschlagszeiten zu erzielenden Schichtstärken ausgerechnet und geben dem Praktiker einen brauchbaren Anhaltspunkt.

Die unterste Grenze für die Schichtstärke bei der Vernicklung liegt bei $1\ \mu$. Dünnere Nickelschichten können keinerlei Anspruch auf Brauchbarkeit erheben; nach oben gibt es keine Grenze, doch wird man selten über eine Schichtdicke von $0,3\ \text{mm}$

¹⁾ s. S. 31.

Stromdichte A/dm ²	Dicke des Nickelniederschlags in mm nach				
	30 min	1 h	2 h	3 h	5 h
0,2	0,0012	0,0024	0,0048	0,0072	0,012
0,3	0,0016	0,0037	0,0064	0,0096	0,016
0,4	0,0024	0,0048	0,0096	0,0144	0,024
0,5	0,0030	0,0060	0,0120	0,0180	0,030
0,75	0,0045	0,0090	0,0180	0,0270	0,045
1,0	0,0060	0,0120	0,0240	0,0360	0,060
1,5	0,0090	0,0180	0,0360	0,0540	0,090
2,0	0,0120	0,0240	0,0480	0,0720	0,120

gehen. Je stärker man den Niederschlag machen will, um so höhere Anforderungen werden an die Reinheit und Zusammensetzung des Bades zu stellen sein. Massenartikel werden im allgemeinen mit Schichtstärken von 2–5 μ versehen.

In einer Betrachtung über Schichtstärken verdient noch die Tatsache Erwähnung, daß bei der mikroskopischen Bestimmung der Niederschlagsstärke die Werte erfahrungsgemäß stets etwas höher ausfallen als bei der analytischen Bestimmung.

VI. Die praktische Vernicklung im besonderen.

Die Kapitel I–V haben alle mit der Vernicklung im allgemeinen zusammenhängenden Fragen behandelt. In diesem Kapitel werden jene Fragen besprochen, die unmittelbar mit der Anwendung des Vernicklungsverfahrens für bestimmte praktische Zwecke in Zusammenhang stehen.

1. Das Vernickeln von Eisen, Stahl und Gußeisen.

a) **Die Vernicklung von Eisen- und Stahlgegenständen.** Die ausgedehnteste Anwendung findet die Vernicklung zweifellos in der Eisen- und Stahlindustrie. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Vernicklung von Eisen- und Stahlgegenständen werden einzelne Vertreter dieser Gattung im folgenden noch besonders behandelt werden. Ganz allgemein sei an dieser Stelle bemerkt, daß Eisen- und Stahlgegenstände vor der Vernicklung vor jedem oxydischen Anlauf bewahrt werden müssen, weil der Nickelniederschlag, der sich nur schwierig mit Eisen oder Stahl legiert, bei Anwesenheit geringfügiger Oxydbeläge auf dem Grundmetall nicht mehr haftet und schon beim Polieren abblättert. Der bei der Vernicklung von Messing und Kupfer oft begangene Weg, größere Partien vorbereiteter Gegenstände einfach in reines Wasser zu legen, ehe man Zeit findet, sie in die Nickelbäder zu bringen, ist bei Eisen nicht statthaft, weil sich auf diesem Metall in kurzer Zeit Oxydanflüge bilden. Dagegen kann man Eisenteile ohne weiteres kürzere Zeit in einer Lösung von 4 g/l Weinstein belassen.

b) **Das Vernickeln von Eisen- und Stahlblech.** Zum Vernickeln verwende man nur einwandfreie Bleche, die nach dem Walzen durch Beizen von Zunder und Glühspan befreit, nochmals feingewalzt und schließlich dekapiert worden sind. Es genügt, diese Bleche vor dem Vernickeln mit einer großen und breiten Fiberbürste und Schmirgel 00 zu bürsten; wenn Hochglanzpolitur verlangt wird, müssen die Bleche erst geschliffen werden. Zum Feinschleifen bedient man sich breiter, massiver Holzwalzen, welche abgedreht und direkt mit Schmirgel beleimt sind. Der Durchmesser dieser Scheiben ist 25–30 cm, ihre Breite je nach dem Format der Bleche 30–50 cm. Die Scheibe wird für den ersten Schliff mit Schmirgel 100–120 je nach dem Zustand der Bleche beleimt; zum Feinschleifen dienende Scheiben werden mit Schmirgel

00 beleimt. Auf das Schleifen folgt das Bürsten, wie in dem Kapitel über Schleifen und Polieren ausführlich beschrieben ist.

Nach Herstellung einer genügend glatten Fläche sind die Eisenbleche sofort mit einem Lappen, der mit Petroleum befeuchtet ist, abzureiben oder mit einem Lappen und fein gepulvertem Wiener Kalk zu reinigen, worauf die nasse Entfettung mit Kalkbrei folgt. Nach dem sorgfältigen Abspülen des Entfettungsmittels bringt man die Bleche sofort in das Nickelbad. Da auf der Oberfläche vielfach ein für das Auge kaum sichtbarer Kalkschleier zurückbleibt, ist es vorteilhaft, beim Abspülen das Blech mit einem Lappen oder einem Gummischwamm gründlich abzuwischen. Bei Verwendung von Schnellvernicklungsbädern läßt sich die erforderliche Schichtstärke schon in 15 Minuten erzielen. Nach der Vernicklung spült man die Bleche mit reinem Wasser ab, taucht sie in heißes Wasser und trocknet durch Abreiben mit erwärmten Hartholzspänen oder läßt sie durch einen Dampftrockenofen laufen.

e) Das Vernickeln von Grau- und Temperguß. Wird ein Gegenstand aus Grauguß oder Temperguß vorgeschliffen, so ist die Vernicklung einfach und unterscheidet sich nicht von der Vernicklung gewöhnlicher Eisen- und Stahlwaren. Anders ist es, wenn rohe oder nur stellenweise vorgeschliffene Gußeisengegenstände, wie z. B. Ofenteile zu vernickeln sind, die vor der Vernicklung noch geschauert oder gebeizt werden müssen, um eine metallisch blanke Fläche zu schaffen. Gebeizte Graugußteile nehmen manchmal überhaupt keinen Niederschlag an. Dies rührt zum Teil daher, daß der Grauguß häufig Phosphide enthält, wodurch sich beim Beizen Phosphorwasserstoff entwickelt. Die Hauptursache für die Schwierigkeit aber ist im freigelegten Kohlenstoff (Graphit) des Gußeisens zu suchen, weshalb dieses nach dem Beizen abzulaugen und mit scharfen Stahldrahtbürsten zu kratzen ist, damit die Fläche metallisch blank wird.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln kommen in der Praxis immer noch Fälle vor, wo das Gußeisen den Niederschlag durchaus nicht annehmen will; in solchen Fällen ist die Zusammensetzung des Materials schuld, und es bleibt als letzter Ausweg nur noch die Vorverkupferung oder Vorvermessingung übrig. Würde man solche schwierigen Grau- oder Tempergußteile direkt vernickeln, so würde man immer erst zu spät entdecken, daß der Niederschlag stellenweise nicht angesetzt hat, und es bliebe dann nichts anderes übrig, als die Teile abzuschleifen und neu zu vernickeln. Wenn man aber vor der Vernicklung verkupfert oder vermessingt, so kann man jene Stellen, welche den galvanischen Niederschlag nicht annehmen, durch intensives Kratzen und Nachputzen weiter verkupfern oder vermessen, bis alle Partien gleichmäßig gedeckt sind. Die darauf folgende Vernicklung wird sich dann tadellos vollziehen.

Die Haltbarkeit elektrolytischer Nickel- und Kupferniederschläge auf Gußeisen hängt von der im Gußeisen vorkommenden Graphitform ab. Bei grobblättrigen, dicken Graphitformen oder kugeligem, temperkohleartigem Graphit kann der Metallniederschlag in die an der Oberfläche des Gußeisens freiliegenden Graphitstellen eingedrückt werden. Auch können solche Graphitnester durch Kapillarwirkung die Badflüssigkeit (Entfettungsbad, Kupferbad oder Nickelbad) schwammartig aufsaugen und dadurch die Haftfestigkeit herabsetzen. Außerdem ist die Wasserstoffüberspannung am Kohlenstoff geringer, wodurch die elektrolytische Wasserstoffabscheidung auf Kosten der Nickelabscheidung leichter erfolgt. Ein für die Vernicklung geeignetes Gußeisen muß dünne feine Graphitstreifen oder feinverteilten Graphit aufweisen¹⁾. Das dichteste und für elektrolytische Metallabscheidung am besten geeignete Gußeisen ist ein solches mit perlitischer Grundmasse (Si + Mn

¹⁾ H. REININGER: Metallwarenind. 31 (1933) S. 359/61, 379/81, 419/21; Gießerei 22 (1935) S. 148/9.

bis 1%), welches eine feinere Graphitausscheidung begünstigt; je feiner das Graphitkorn, desto besser haftet der Nickelniederschlag. Gröberer Graphit wirkt als Schwamm und hält die bereits erwähnten Flüssigkeitsreste sehr hartnäckig fest.

d) **Die Bügeleisenvernicklung.** Bügeleisen müssen grundsätzlich immer sehr solid vernickelt werden. Die Westinghouse Electric and Manufacturing Co. versieht die Bügeleisen vor dem Verchromen mit einer Schichtstärke von $25 \mu^1)^2)^3)$. Die sonst sehr praktische anodische Anätzung kann bei diesem Artikel wegen der Porigkeit des Materials leider nicht angewendet werden.

Wichtig für das praktische Verhalten gußeiserner Werkstücke ist die Tatsache, daß diese bei zunehmender Verzunderung „wachsen“, d. h. das Molekularvolumen des Materials nimmt durch den Verzunderungsvorgang zu.

2. Das Vernickeln von Kupfer, Messing und anderen Kupferlegierungen.

Kupfer und dessen Legierungen können in gegossenem oder gewalztem Zustande direkt vernickelt werden; nur auf stark nickelhaltigen Legierungen haftet der Niederschlag nicht, wenn man nicht eine Zwischenschicht aus Kupfer oder Messing aufträgt. Wenn der Nickelgehalt des Grundmetalls nicht zu hoch ist, genügt eine anodische Anätzung in starker Schwefelsäure zur Erzielung der erforderlichen Haftfestigkeit.

Zur direkten Vernicklung des reinen Kupfers und seiner Legierungen werden meist Bäder mit kleinem Widerstand verwendet, doch eignen sich alle anderen Bäder für diesen Zweck ebenso gut. Auf jeden Fall vernickle man in Bädern, in denen man Kupfer oder Kupferlegierungen zu vernickeln pflegt, nicht gleichzeitig auch Eisen und Stahl, sondern halte dafür gesonderte Bäder bereit.

Dünne Nickelschichten erscheinen auf Kupfergrund etwas dunkler als auf Eisen; Kupfer und seine Legierungen dürfen keineswegs nur wenige Minuten vernickelt werden, weil Feuchtigkeit und Wärme sonst eine gelblich braune Färbung der Oberfläche hervorrufen können. Die Erfahrung hat gelehrt, daß vernickelte und anschließend verchromte Teile in Bierbrauereien schwarz werden, wenn die Nickelschicht zu dünn ist. Messing, das ohne Zwischenvernicklung verchromt wurde, hat einen unangenehmen metallischen Geruch und Geschmack, der durch organische Schwefelverbindungen hervorgerufen wird.

Eine starke, porenfreie Vernicklung vermag diesen Übelstand zu beseitigen, was für Eßbestecke von Bedeutung ist⁴⁾.

Von Kupfer und Messing platzen Nickelniederschläge leichter ab als von Eisen, weil diese Metalle weniger Wasserstoff aufzunehmen vermögen. Festhaftende Nickelniederschläge erhält man durch ein kurzes Anätzen in einer Lösung von

Cyankalium 50 g/l

Ammoniumcitrat. . . 20 g/l.

Auch eine schwache cyanidische Verkupferung vor dem Vernickeln hat sich zur Verbesserung der Haftfestigkeit als günstig herausgestellt. Auf keinen Fall jedoch sollte man es versuchen, die Haftfestigkeit durch mechanisches Aufrauhen der Oberfläche mit Schmirgel zu verbessern.

Die Vernicklung von Messing spielt hauptsächlich bei Armaturen eine Rolle. Die Qualität von Badezimmerarmaturen z. B. wird, wie die Praxis bewiesen hat, durch

¹⁾ C. L. VAN DERAU: *Metals & Alloys* 3 (1932) S. 264/9.

²⁾ Über die Bügeleisenvernicklung bei der Edison General Electric Co. vgl. F. A. MAURER: *Metal Ind.*, N. Y. 31 (1933) S. 235.

³⁾ T. C. EICHSTAEDT: *Metal Ind.*, N. Y. 29 (1931) S. 69/71.

⁴⁾ E. RAUB: *Angew. Chem.* 47 (1934) S. 673/5.

starke Vernicklung erheblich verbessert, während die hierdurch verursachte Kosten-erhöhung kaum ins Gewicht fällt¹⁾.

3. Das Vernickeln von Zinkspritzguß, Zink und Zinkblech.

a) **Die Spritzgußvernicklung.** Dieser Werkstoff hat sich während der letzten 15 Jahre auf zahlreichen Gebieten der Metallwarenindustrie eingeführt und besitzt heute insbesondere auch als Austauschwerkstoff eine sehr große wirtschaftliche und technische Bedeutung. Da Zinkspritzguß an der Außenatmosphäre leicht korrodiert, muß er mit einem edleren Metall, z. B. Nickel, geschützt werden. Wegen der unedlen Natur dieses Werkstoffes begegnete seine einwandfreie Vernicklung lange Zeit erheblichen Schwierigkeiten. Heute ist das Problem der Vernicklung von Zink und Zinkspritzguß als gelöst zu betrachten, sofern man die erforderlichen Arbeitsbedingungen einhält. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Entfettung dieses gegen Alkalien empfindlichen Werkstoffes, wobei folgendes zu berücksichtigen ist²⁾:

1. Eine Vorentfettung in Tri oder einem anderen organischen Fettlösungsmittel ist auf jeden Fall zu empfehlen. Hierbei hinterlassen die letzten Spuren des Lösungsmittels, welche auf der Ware trocknen, einen dünnen Fettfilm.
2. Bei der Tri-Entfettung nach der Dampfmethode bildet sich dieser Fettfilm nicht, doch entsteht dann ein dünner Film von Zinkoxyd, weshalb der organischen Entfettung stets ein alkalischer Reinigungsvorgang oder ein Beizen in Säure folgen sollte.
3. Von den zahlreichen ausprobierten Reinigungsmitteln hat sich eine Lösung von 45 g/l Trinatriumphosphat am besten bewährt. Die Lösung wird heiß als elektrolytisches Entfettungsbad verwendet. Auch eine Lösung von 150 g/l Cyankalium und 20 g/l Weinstein kann zum Entfetten verwendet werden. Ätznatronhaltige Lösungen sind für die Spritzgußentfettung nicht geeignet.
4. Überentfettung von Zink ist ebenso schädlich wie Unterentfettung.
5. Entfettungsbäder für Zink und Zinkspritzguß sollen oft erneuert werden.
6. Der Film, welcher in alkalischen Entfettungsbädern entsteht, kann durch kurzes Tauchen in eine kalte Lösung von 5proz. Salzsäure entfernt werden. Man belasse die Ware solange in der Säure, bis die Oberfläche beginnt matt zu werden; übermäßige Exposition in der Säure vermindert die Haftfestigkeit.

Vor der Vernicklung empfiehlt es sich, auf jeden Fall eine Zwischenschicht aus Kupfer oder Messing aufzutragen; Messing soll wegen seiner Farbe besser geeignet sein und sich in verschiedenen Betrieben auch in anderer Hinsicht besser bewährt haben als Kupfer³⁾. Nach Versuchen des Verfassers haben sich jedoch als Zwischenschichten Niederschläge aus einem Spezial-Kupferbad am besten bewährt⁴⁾. Spritzguß mit weniger als 2% Zink kann wie Aluminium vorbehandelt und vernickelt werden; bei Legierungen über 2% Zink ist vorzuverkupfern.

Für den Gebrauch im Freien sollte der Niederschlag nicht dünner sein als 12 μ , am besten jedoch 19–25 μ ; für geringe Beanspruchung in geschlossenen Räumen sollte er mindestens 7 μ stark sein.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, bei der Spritzgußvernicklung folgenden Arbeitsgang einzuhalten: 1. Entfetten, 2. Spülen, 3. Dekapieren in 10proz. Flußsäurelösung, 4. Spülen, 5. Cyanidisch verkupfern oder vermessen, 6. Spülen, 7. Neutralisieren in Weinsteinlösung, 8. Spülen, 9. Vernickeln.

¹⁾ J. HAAS: Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 422/3.

²⁾ E. A. ANDERSON, C. E. REINHARD, W. W. KITTLEBERGER: Metal Ind., Lond. 51 (1937) S. 389/92, 413/6.

³⁾ A. Braun: Oberflächentechn. 12 (1935) S. 39/42.

⁴⁾ Kupferbad R. O. C. der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Für Beschlagteile, Windschutzscheibenrahmen und Zierleisten aus Zink empfiehlt F. N. HUTH¹⁾ folgende Schichtstärken:

Messing	25 μ
Nickel	15 μ
Chrom	0,25 μ .

Nach E. A. ANDERSON²⁾ kann Zink und Zinkspritzguß auch mit sehr starken Nickelniederschlägen versehen werden, wenn man den Vernicklungsvorgang teilt und auf eine dünne Vorvernicklung in einem kalten Bade eine starke Nachvernicklung in einem heißen Bade folgen läßt. Dieses Verfahren soll sich bei der New Jersey Zinc Co., New York im Laufe von 18 Monaten bestens bewährt haben.

An Stelle der elektrolytischen Abscheidung einer Kupfer- oder Messing-Zwischenschicht ist von verschiedenen Seiten die Abscheidung einer hauchdünnen Messingschicht nach dem Sudverfahren vorgeschlagen worden. Dieser Sud, welcher meist aus einer Lösung von Zinkcarbonat und Cyankupferkalium in starker Natronlauge besteht, verbessert die Haftfestigkeit von Nickelniederschlägen auf Zinkspritzguß gegenüber einer direkten Vernicklung erheblich. Trotzdem müssen im Interesse einer dauerhaften Galvanisierung stärkere Niederschläge als Zwischenschicht verlangt werden, als sie das Sudverfahren zu liefern vermag, da Kupfer und Messing die Eigenschaft haben, im Laufe der Zeit in das Grundmetall hineinzudiffundieren. Je dünner aber die Zwischenschicht ist, in desto kürzerer Zeit wird sie im Grundmetall verschwunden sein, wodurch dann der nicht diffundierende Nickelüberzug direkt auf die Oberfläche des Grundmetalls zu liegen kommt und hier nur lose haftet.

Das obenerwähnte Spezialkupferbad hat den großen Vorteil, daß es in jedem Fall festhaftende Niederschläge auf Zinkspritzguß liefert; sogar Massenartikel können nach einer Vorverkupferung in diesem Bade in der Glocke oder Trommel in jedem brauchbaren Nickelbad einwandfrei vernickelt werden, was bisher fast unmöglich war. Bei der Verwendung dieses Bades und bei Einhaltung der erforderlichen Arbeitsbedingungen können bei der Spritzgußvernicklung kaum noch Schwierigkeiten auftreten. Die Ansprüche an die Haftfestigkeit des Niederschlages müssen vor allem deshalb so groß sein, weil sich Zinkspritzguß im Laufe der Zeit ausdehnt, und zwar umso mehr, je unreiner die Legierung ist. Reine aluminiumhaltige Zinklegierungen zeigten nach 3 Jahren auf eine Länge von 60 mm eine Längenzunahme von 0,085 mm; verunreinigte Legierungen zeigten eine Längenzunahme von 0,1 mm.

b) Die Trommelvernicklung von Massenartikeln aus Zink. Wenn man kugelpolierte Kleinteile aus Zink in gewöhnlichen cyanidischen Kupferbädern verkupfert, blättert der Niederschlag in den meisten Fällen ab. Wenn man auf einer aufgerauhten Zinkoberfläche Nickel abscheiden will, erhält man keinen metallischen Glanz. Wenn man jedoch die Zinkoberfläche erst aufrauht, hierauf verkupfert, dann kugelpoliert und schließlich vernickelt, erhält man brauchbare Niederschläge. Auf Grund dieser praktischen Erfahrung empfiehlt A. HIRSCH³⁾ ⁴⁾ folgende Arbeitsweise:

1. Die Oberfläche wird durch Trommeln in Bimssteinpulver aufgerauht.
2. Man beizt die Teile in einer Lösung aus

Soda	30 g/l
Trinatriumphosphat .	30 g/l
Ätznatron	30 g/l.

¹⁾ Metallwirtsch. 17 (1938) S. 191/3.

²⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22 (1935) S. 24/32.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 135/40.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 45 (1934) S. 208.

3. Man verkupfert in einem cyanidischen Bade, welches 22,5 g/l Cyankupfer und 34 g/l Cyannatrium enthält, bei 70° 30 Minuten lang und erhält hierbei eine Kupferauflage von etwa 0,56 g/dm².
4. Der Kupferniederschlag wird mit Polierseife kugelpoliert.
5. Man vernickelt bei 30–60° in der Trommel etwa 1 Stunde.

e) **Die Zinkblechvernicklung.** Die Vernicklung von Zinkblech gelingt ohne weiteres, wenn man in einem geeigneten Kupferbad 5–10 Minuten lang zwischenverkupfert. Zum Vernickeln empfiehlt sich ein Spezialnickelbad für Zink, in welchem man mit möglichst hohem Strom (2–2,5 A/dm²) kurze Zeit vernickelt. Wenn die Nickelschicht bei Einhaltung dieser Arbeitsweise beim Falzen, Biegen oder Stanzen des Bleches abblättert, so war die Kupferschicht zu dünn oder das Kupferbad nicht in Ordnung.

Mit der Zinkblechvernicklung ist lange Jahre viel Geheimniskrämerei getrieben worden, weil die Betriebe, welche sich mit der Herstellung vernickelter Zinkbleche befassen, ängstlich bemüht waren, ihre Fabrikationsvorteile nicht bekannt werden zu lassen, deren Erlangung sie selbst viel Lehrgeld gekostet hatte. Die Hauptgründe für das Mißlingen der Zinkblechvernicklung liegen in der Auswahl von ungeeignetem Rohmaterial, in der ungenügenden Vorbehandlung und in der Ängstlichkeit hinsichtlich der Anwendung hoher Stromdichten. Die Zinkblechvernicklung stellt an die Intelligenz des Ausführenden keine größeren Ansprüche als irgendein anderes galvanisches Verfahren und erfordert lediglich eine genaue Abschätzung der richtigen Stromstärke und der richtigen Anodenfläche, sowie eine geeignete Zusammensetzung und Behandlung der Bäder. Wird diesen Verhältnissen Rechnung getragen, so vollzieht sich die Zinkblechvernicklung ebenso sicher wie die Vernicklung anderer Metalle. Das Vorschleifen und Vorpolieren von Blechen wurde schon erörtert¹⁾. Die hierfür geschaffenen Spezialmaschinen sind im gleichen Kapitel besprochen worden.

Das Entfetten der Zinkbleche geschieht am besten in zwei Operationen, erst trocken, dann naß. Zur trockenen Entfettung bedient man sich eines weichen Tuchlappens, taucht diesen in staubfeinen Wiener Kalk und überstreicht dann die Bleche an der Polierscheibe in einer zum Polierstrich rechtwinkligen Richtung unter Anwendung eines gelinden Druckes. Danach werden die Bleche naß entfettet. Man taucht einen nassen weichen Tuchlappen oder einen weichen, sandfreien Schwamm in einen Brei aus feinstgepulvertem Wiener Kalk, Schlämmkreide und Wasser und überwischt damit die Bleche mit Sorgfalt; anschließend spült man das Blech unter einem kräftigen Wasserstrahl, am besten unter einer Brause ab, so daß aller Kalk entfernt wird, wozu die Bleche nötigenfalls noch mit einem nassen weichen Lappen übergangen werden müssen; alle Teile des Bleches müssen dann gleichmäßig benetzt sein. Ist dies der Fall, so war die Entfettung vollständig, andernfalls muß nochmals mit Kalk entfettet werden. Man legt nun 2 Bleche mit ihren nicht polierten Seiten (für einseitige Vernicklung) zusammen, befestigt sie an den beiden oberen Enden mit Klemmschrauben (Blechklemmen) und galvanisiert anschließend sofort, ohne die Bleche länger als unbedingt nötig an der Luft liegen zu lassen. Es darf kein Kalk auf den Blechen zurückbleiben, da dieser Flecken hervorruft. Vor der Vernicklung verkupfert man die Zinkbleche in einem cyanidischen Kupferbade; eine Vermessung ist natürlich eben so gut, doch wird der Verkupferung wegen der leichteren Bedienungsweise des Bades der Vorzug gegeben. Nach einer 5–10 Minuten langen Vorverkupferung spült man die Bleche in einem Wasserbehälter, dessen Inhalt möglichst oft zu erneuern ist, und achtet darauf, daß auch die Kupferbadlösung, die

¹⁾ s. S. 333, 344.

zwischen den aufeinanderliegenden Rückseiten der Bleche verbleibt, entfernt wird, weil sonst das Nickelbad durch Reste des cyanidischen Elektrolyten rasch verdorben werden würde. Hierauf werden die Bleche unter Strom in die Nickelbäder gebracht, d. h. der Strom ist bereits geschlossen, so daß die volle Stromwirkung sofort nach dem Einhängen der Bleche einsetzen kann. Läßt man diese Vorsichtsmaßnahme außer acht, so entstehen schwarze Streifen, welche sich auch nach der Polierung noch abzeichnen. Die zur Zinkblechvernicklung dienenden Bäder werden infolge des verwendeten starken Stromes bald alkalisch; das Bad wird trübe und die Vernicklung schmutzig. Man muß deshalb den p_H -Wert mit Hilfe von Citronensäure oder verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig oft richtigstellen.

Nach der Vernicklung läßt man die Bleche abtropfen, taucht sie in heißes Wasser, entfernt die Klemmen und trocknet durch sanftes Reiben mit sandfreien Hartholzspänen, die zur Trennung von Holzstückchen durch ein feines Sieb geschlagen wurden. Bei allen Manipulationen mit den Blechen legt man stets die Rückseiten zusammen, während zwischen die vernickelten bzw. polierten Seiten ein Stück weiches Papier von der Größe des Blechformats gelegt wird. Die Hochglanzpolitur erfolgt durch Andrücken der vernickelten Bleche auf glatter Unterlage gegen rotierende Schwabbeln, wobei man die Bleche nur mäßig mit Stearinöl befeuchtet. Man poliert die Bleche zunächst in einer Richtung und dann in einer zur ersten im rechten Winkel stehenden Richtung. Wenn alle beschriebenen Arbeitsgänge sachgemäß ausgeführt wurden, muß das fertige Blech, das man nach dem Hochglanzpolieren noch mit einem weichen Tuchlappen und reinstem Wienerkalkpulver reinigt, eine weiße, hochglänzende riß- und fleckenlose Vernicklung zeigen und sich öfters scharf umbiegen und wieder gerade richten lassen, ohne daß die Nickelschicht bricht oder abblättert.

4. Das Vernickeln von Aluminium.

a) Allgemeines. Bäder zur Aluminiumvernicklung etwa im Sinne der Zinkvernicklungsbäder gibt es nicht, wenn man von jenen wenigen Ausnahmen absieht, wo früher Zinkvernicklungsbäder auch für Zwecke der Aluminiumvernicklung verwendet wurden. In diesem Zusammenhang muß man vielmehr von Verfahren zur Aluminiumvernicklung sprechen. Diese Verfahren aber sind im wesentlichen Vorbehandlungsverfahren.

Bekanntlich bildet sich auf Aluminium an der Luft oder im Wasser sofort ein hauchdünner Oxydfilm, welcher das Grundmetall an trockener Luft gegen weitere Korrosion schützt, andererseits aber auch bei der Galvanisierung als Trennschicht wirkt. Diese Trennschicht verursacht ein schlechtes Haften galvanischer Niederschläge und muß so entfernt werden, daß sie sich nicht sofort wieder neu bilden kann. Die Entfernung geschieht am besten auf dem Umweg über einen festhaftenden Tauchniederschlag, welcher seinerseits eine brauchbare Grundlage für galvanische Niederschläge darstellt.

Nickelüberzüge schützen Aluminium und seine Legierungen an der Außenatmosphäre nur solange, als sie völlig unbeschädigt sind. Da aber die völlig porenfreie und dichte Abscheidung galvanischer Niederschläge bekanntlich unmöglich ist, empfiehlt es sich, solche Teile vor Feuchtigkeit und Nässe zu schützen. Wenn der Angriff der Feuchtigkeit einmal an einer noch so geringfügigen Stelle begonnen hat, wird das Grundmetall unter dem Metallbelag von dieser Stelle ausgehend weiter oxydiert; die Folge davon ist die bekannte Blasenbildung der Niederschläge und das spätere völlige Abrollen derselben. Deshalb empfiehlt es sich nicht, Aluminiumteile, welche außenatmosphärisch Einflüssen ausgesetzt sind, zu vernickeln. Hingegen kann

man solche Teile, die in Innenräumen benutzt werden, wie Theatergläser, Türgriffe, Beschläge usw., ohne weiteres galvanisieren.

Aluminium vermag als stark elektronegatives Metall eine Anzahl anderer Metalle aus ihren Lösungen zu verdrängen, z. B. Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Zinn usw. Im allgemeinen scheiden sich diese Metalle in pulverförmiger, nicht fest haftender Form auf dem Aluminium ab; unter gewissen Bedingungen aber werden einige von Ihnen in Form eines festhaftenden gleichmäßigen Films abgeschieden, auf dem ein festhaftender Nickelniederschlag erzeugt werden kann. Zu den für diesen Zweck geeigneten Metallen gehören vor allem Eisen und Zink.

b) Die Ferrochloridbeize. Diese Beize wurde durch das DRP. 276257 der MARIE CANAC vom 21. 4. 1912 beschrieben. Hiernach wird Aluminium zwecks direkter Vernicklung zuerst in lauwarmem Wasser gespült und dann in eine 0,2proz. Cyankaliumlösung getaucht, bis die Oberfläche matt weiß aussieht. Hierauf werden die Teile in kaltem Wasser gespült und in ein Bad folgender Zusammensetzung getaucht:

Wasser dest.	500 cm ³
Salzsäure roh	500 cm ³
Eisenfeilspäne	1 g.

In diesem Bade werden die Teile solange belassen, bis sie gleichmäßig silberweiß aussehen und sich an der Oberfläche kleine Ätzkristalle zeigen; dann spült man die Reste der Beize ab und hängt in ein Nickelbad ein. Der Fehler dieser Beize war ein zu geringer Eisengehalt und ein zu hoher Salzsäuregehalt; deswegen gelang es seinerzeit auf Grund dieser Angaben nicht, brauchbare Nickelniederschläge auf Aluminium zu erhalten.

c) Die Ferrichloridbeize. Mit dieser heute sehr gebräuchlichen Beize hat sich M. BALLAY¹⁾ ausführlich und systematisch beschäftigt; die Ergebnisse seiner Arbeit werden nachfolgend auszugsweise wiedergegeben:

Ferrichloridlösungen sollen heiß angewendet werden und nur so viel Salzsäure enthalten, daß die Hydrolyse eben zurückgedrängt wird. Die Lösungen sehen im kalten Zustand gelb und nach dem Erhitzen rein rot aus. Nur die heißen roten Lösungen geben gute Resultate. Wenn poliertes Aluminium in diese heiße Ferrichloridlösung getaucht wird, findet eine rasche Reaktion statt: reichliche Wasserstoffentwicklung tritt auf, ähnlich als ob man Aluminium in Salzsäure tauchen würde, und zu gleicher Zeit bildet sich ein sehr dünner Niederschlag von Eisen auf der Aluminiumoberfläche. Das Vorhandensein von Eisen kann leicht dadurch nachgewiesen werden, daß man das getauchte Blech gründlich spült und dann auf ein Filterpapier legt, welches mit Ferricyankaliumlösung getränkt ist.

Wenn man die Lösung siedend heiß anwendet, gibt sie ausgezeichnete Resultate. Der Eisengehalt kann zwischen 6 und 22 g/l und der Salzsäuregehalt zwischen 3,6 und 25,4 g/l schwanken. Dieses Verfahren wird seit seiner Entdeckung im Jahre 1930²⁾ in zahlreichen galvanischen Anstalten angewendet. Man verfährt wie folgt:

Die Ware wird in irgendeiner Weise entfettet, welche die Aluminiumoberfläche nicht angreift, z. B. durch kathodische Behandlung in einer kalten 10proz. Soda-lösung. Nach dem Spülen hängt man sie 10–60 Sekunden lang in ein siedend heißes Bad aus

Wasser	100 l
Eisenchloridlösung von 45° Bé. . .	3 l
Salzsäure (spez. Gew. 1,18) . . .	1 l

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 91/108.

²⁾ M. BALLAY: C. R. Acad. Sci., Paris 190 (1930) S. 305/8.

Nach dem Herausnehmen der Ware aus der Beize wird in irgendeinem normalen Nickelbad vernickelt. Zusätze von Natrium- oder Magnesiumsulfat sind hierbei nicht erforderlich. Es ist auch gleichgültig, ob man kalt oder warm vernickelt.

Die Eisenchloridbeize arbeitet auf Aluminiumlegierungen gleichmäßig gut, nur die Eintauchzeit muß von Fall zu Fall geändert werden. Reines Aluminium muß bis 60 Sekunden getaucht werden; leichter lösliche Aluminiumlegierungen werden kürzere Zeit getaucht oder die Konzentration der Tauchlösung wird entsprechend herabgesetzt.

Der Nachteil dieser Beize liegt darin, daß sie heiß verwendet werden muß und die emaillierten Behälter rasch angreift.

d) Verschiedene andere Vorbehandlungsverfahren. Nach einem von E. SMITH und C. A. VELARDE¹⁾ beschriebenen Verfahren wird die glatte Oberfläche des Grundmetalls zuerst mit einer starken Alkalilösung und dann mit einer Salpeter- oder Schwefelsäurelösung behandelt; hierauf wird 30 Minuten lang vernickelt und zum Schluß 10–15 Minuten lang auf 480° erwärmt, um ein Legieren des Nickels mit dem Aluminium zu bewirken. Die auf diese Weise erzeugte Schicht kann auch als Unterlage für Verchromung verwendet werden. Das Verfahren wurde von den Erfindern in Gemeinschaft mit der Automatic Telephone Manufacturing Co., Ltd. ausgearbeitet. Für die Vernicklung von gebeiztem Duralumin werden von E. DECARRIERE und A. HACHE²⁾ folgende beiden Verfahren vorgeschlagen:

1. Eintauchen in eine Lösung von Natriumsilikat, Trocknen und 24stündiges Erwärmen auf 150°. Hierauf wird nochmals gebeizt und in zwei Arbeitsgängen vernickelt, und zwar erst in einem neutralen Bade, wodurch das Inlösunggehen von Zink verhindert wird, und dann in einem sauren Bade. Schließlich soll zur Erhöhung der Haftfestigkeit noch eine Wärmebehandlung bei 150° vorgenommen werden.
2. Eintauchen in eine salzsaure Lösung von Antimonchlorid, Waschen, Vernickeln in einem sauren Bade und Wärmebehandlung bei 150°. Das Antimon als Zwischenschicht soll die Korrosionsbeständigkeit bedeutend verbessern.

H. FISCHER³⁾ ⁴⁾ empfiehlt die elektrochemische Vorbehandlung des Aluminiums in einem alkalischen oder sauren Elektrolyten mit Gleich- oder Wechselstrom. Die hierbei erzeugte Oxydschicht wird bei der anschließenden kathodischen Behandlung in einem Kupfer und Zink enthaltenden Cyanidbade bis auf ein feines Netzwerk abgelöst; gleichzeitig wird eine dünne Messingschicht erzeugt. Auf dem so vorbehandelten Aluminium soll die Vernicklung sehr gut haften.

Aluminiumstricknadeln werden am besten wie folgt vorbehandelt: 1. Beizen in 20 proz. Natronlauge, 2. Spülen, 3. Tauchen in Salpetersäure 1:1 (mit geringem Flußsäurezusatz), 4. Spülen, 5. Zinkatbeize, 6. Spülen, 7. Vernickeln.

Als besonders vorteilhaft für die Erzielung festhaftender Niederschläge auf Aluminium hat es sich erwiesen, den durch Kontakt gebildeten Metallhauch durch Beizen in Salpetersäure zu entfernen und dann ein zweites Mal aufzutragen⁵⁾. An Stelle von Salpetersäure kann auch wasserstoffsuperoxydhaltige Schwefelsäure benutzt werden.

W. J. TRAVERS⁶⁾ empfiehlt folgende Behandlung von Aluminiumteilen vor der Vernicklung:

¹⁾ Metal Ind., Lond. 38 (1931) S. 297/8.

²⁾ Chim. et Ind. 31 (1934) S. 595/6.

³⁾ Z. Metallkde. 27 (1935) S. 25/32.

⁴⁾ Siemens & Halske A.-G.: E. P. 385067; F. P. 725848 v. 6. 11. 1931, D. Prior. v. 6. 11. 1930 und 20. 6. 1931.

⁵⁾ DRP. 415304 v. 28. 10. 1923; Laube, Lüdenscheid.

⁶⁾ Trans. electrochem. Soc. 75 (1939) S. 201/8; A. P. 1971761 v. 5. 9. 1929.

1. Anodische Behandlung in 30 g/l Oxalsäure, 10 min, 50 V, 20°.
2. Kaltwasserspülung.
3. 12–14 min lange Behandlung in Cyannatriumlösung (60 g/l) (das Ende dieser Reaktion wird durch Indikatoren bestimmt).
4. Kaltwasserspülung.
5. Vernicklung.

e) **Patente und Schrifttum auf dem Gebiete der Aluminiumgalvanisierung.** F. MARKHOFF¹⁾ hat an Hand der Patentliteratur einen erschöpfenden Überblick über das galvanische Überziehen von Aluminium mit anderen Metallen gegeben, auf welchen hier besonders hingewiesen sei.

Auf dem Gebiete der Aluminiumvernicklung sind noch die Veröffentlichungen von C. H. PROCTOR²⁾ 3), H. SUTTON⁴⁾, O. J. SIZELOVE⁵⁾, H. K. WORK⁶⁾ 7) zu nennen.

5. Das Vernickeln von Weichmetallen, Weißblech und Silber.

a) **Zinn, Blei und Britannia.** Weichmetalle werden vor dem Vernickeln meistens verkupfert oder vermessingt, weil dadurch das nachherige Vernickeln erleichtert wird. Es empfiehlt sich, als Zwischenlage Messing zu wählen, weil dessen helle Farbe weniger durchschlägt als Kupfer, wenn beim Gebrauch der Niederschlag abgenutzt wird. Das Verkupfern oder Vermessingen der zum Vernickeln bestimmten Weichmetallteile soll so durchgeführt werden, daß das Weichmetall allseitig gedeckt wird.

Besondere Schwierigkeiten verursachen hohle und voluminöse Gegenstände aus Weichmetallen, wie Leuchter und Lampenfüße, Lampenkörper, Vasen u. ä. Sollen die Hohlräume vernickelt werden, so geschieht dieses mit Hilfe einer Innenanode; wenn sie unvernickelt bleiben können, wird man sie zweckmäßig nach dem Verkupfern oder Vermessingen mit Asphaltlack decken, den man nach dem Vernickeln mit Terpentin wieder entfernt. Sowohl beim direkten Vernickeln als auch beim Vernickeln über Kupfer ist es sehr wichtig, die Ware stets unter Strom in das Bad zu bringen und aus dem Bade herauszuheben. Ebenso wird man einen besser haftenden Niederschlag erzielen, wenn man in den ersten Sekunden mit etwas kräftigerem Strom arbeitet.

Beim Vernickeln von Weichmetallen empfiehlt es sich, folgende Arbeitsgänge einzuhalten: 1. Entfetten, 2. Spülen, 3. Abreiben mit Kalk und einer möglichst weichen Bürste, 4. Spülen, 5. 5 Minuten cyanidisch verkupfern, 6. Spülen, 7. Tauchen in Weinsteinlösung, 8. Spülen, 9. 20–30 Minuten vernickeln, 10. Spülen, 11. Trocknen.

Wenn man eine größere Anzahl dieser Teile laufend zu vernickeln hat, ist es ratsam, hierfür ein besonderes Bad vorzusehen. Nickelbäder, in denen Weichmetalle dauernd vernickelt werden, verderben stets nach einiger Zeit dadurch, daß sich die Weichmetalle allmählich im Bade anreichern; dieses tritt besonders dann ein, wenn die Weichmetallteile längere Zeit stromlos im Bade hängen, oder wenn entgegen den Vorschriften mit zu schwachem Strom vernickelt wird. Solche Bäder sind nur selten zu korrigieren und müssen meist durch neue Bäder ersetzt werden.

b) **Blei-Antimon-Legierungen.** Bei der galvanischen Behandlung von untereutektischen Blei-Antimon-Legierungen treten infolge der Weichheit der Legierung

¹⁾ Oberflächentechn. 15 (1938) S. 99/101, 109/10, 119/21.

²⁾ Brass World 24 (1928) S. 153/4.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 26 (1928) S. 164.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 40 (1932) S. 230.

⁵⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 290.

⁶⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 436/7.

⁷⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 361/87.

und der chemischen Reaktionsfähigkeit der Bestandteile Schwierigkeiten auf. Langjährige Versuche führten zu der Erkenntnis, daß beim Polieren von Bleilegierungen ein besonderes Verfahren, das sogenannte „Sandpolieren“, angewendet werden muß, wobei mit einer Walroßlederscheibe oder einer Zirkularbürste und einem Gemisch von Öl mit Bimsstein oder Sand poliert wird. Hohe Umlaufgeschwindigkeiten der Scheibe und hohe Anpreßdrücke müssen vermieden werden, damit keine Fehlerstellen auftreten.

W. R. MEYER und C. C. HELMLE¹⁾ schlugen folgende Arbeitsweise für dünne (weniger als 7,5 μ) und starke (mehr als 7,5 μ) Niederschläge vor:

Für dünne Niederschläge:

1. Behandlung in einem organischen Fettlösungsmittel.
2. Elektrolytische Reinigung des als Kathode geschalteten Gegenstandes, 1–3 Minuten lang bei 3–5 A/dm².
Bad: 30–45 g/l Trinatriumphosphat.
3. Elektrolytische Reinigung des als Anode geschalteten Gegenstandes 15 Sekunden lang bei 3–5 A/dm². Bad: 30 g/l Soda.
4. Eintauchen in eine Lösung von 15 g/l Ätznatron bei 65° und spülen.
5. Eintauchen in 20 proz. Salzsäure.
6. Vernickeln in einem Schnellnickelbad (manchmal ist eine Vorverkupferung empfehlenswert).
7. Polieren bei geringem Anpreßdruck und möglichst geringer Erhitzung.
8. Reinigung.
9. Verchromen mit 10 A/dm² höchstens 3 Minuten lang.

Für starke Niederschläge:

- 1.–5. wie oben.
6. Eintauchen in 3proz. Cyannatriumlösung.
7. Verkupfern in einem cyanidischen Bade mit 0,5 A/dm², 2,5–7,5 μ stark, abspülen, Eintauchen in 10proz. Schwefelsäure oder Verkupfern in einem sauren Bade auf eine Schichtstärke von 5 μ .
8. Vernickeln.
9. Verchromen.

c) Das Vernickeln von Weißblech ist dem vorbeschriebenen Arbeitsgang bei der Zinkblechvernicklung sehr ähnlich und unterscheidet sich nur hinsichtlich der verwendeten Bäder. Weißblechvernicklungsbäder müssen stets schwach sauer gehalten werden, weil die Vernicklung sonst bei der späteren Verarbeitung der Bleche abspringt. Auch Weißbleche muß man vorverkupfern, doch wird die Stromdichte nicht so hoch gehalten wie bei der Zinkblechvernicklung; man geht niemals über 0,8 bis 1 A/dm² hinaus. Vernickelte Weißbleche dürfen nicht zu lange lagern, da sich erfahrungsgemäß auch bei tadellos ausgeführter Vernicklung nach einigen Monaten die Nickelschicht lockert und eine intensive Verarbeitung dann nicht mehr aushält. Die Verwendung von Weißblech als Grundwerkstoff für die Vernicklung und Verchromung hat vor Eisenblech gewisse Vorteile: die Oberfläche ist glänzender und erfordert weniger Vorbehandlung; die Bleche lassen sich ferner ohne Rostgefahr lagern. Schwierigkeiten können lediglich dadurch entstehen, daß die Vernicklung schlecht haftet, insbesondere wenn die aus den Blechen hergestellten Gegenstände höheren Temperaturen ausgesetzt werden. Dieses schlechte Haften ist durch die Unterschiede in der Dicke der Verzinnung und durch die Wasserstoffabscheidung während der Vernicklung verursacht.

Die Bedingungen zur Herstellung gut haftender Niederschläge auf Weißblech wurden vom Research Department, Woolwich²⁾ untersucht und die nach-

¹⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 23 (1936) S. 7/23.

²⁾ A. W. HOTERSALL u. C. J. LEADBEATER: J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 207/28.

stehenden Arbeitsbedingungen für zweckmäßig befunden. Wichtig ist dabei, daß ein gut verzinntes Blech verwendet wird, und daß die Verzinnung nicht stärker als $13\ \mu$ ist, da die Haftfestigkeit der Vernicklung mit steigender Dicke der Verzinnung abnimmt. Vor dem Vernickeln wird das Weißblech verkupfert, da die Verkupferung die Wasserstoffdiffusion durch die Zinnoberfläche verhindert. Die einzelnen Arbeitsgänge sind folgende:

1. Reinigung mit organischen Lösungsmitteln.
2. Elektrolytische Reinigung in einer Natriumcarbonatlösung (50 g/l) bei 60° . Behandlung 5 Minuten als Kathode und 1-2 Minuten als Anode.
3. Abspülen.
4. Herstellung einer dünnen Verkupferung in einem Cyanidbad. (Die Arbeitsgänge 2-4 können bei Anwendung eines Kupferreinigungsbades vereinigt werden, doch ist bei dieser Behandlung das Umkehren der Stromrichtung fortzulassen.)
5. Einlegen in Weinsteinlösung, spülen.
6. Vernickeln bis zu einer Stärke von $6\ \mu$.
7. Polieren.
8. Verchromen.

d) Die Vernicklung von Silber kommt praktisch nur als Zwischenschicht für nachfolgende Verchromung in Frage. Zu diesem Zweck wird im allgemeinen bei $1\ \text{A/dm}^2$ 5 Minuten lang vernickelt.

6. Das Vernickeln von verschiedenartigen Metallteilen.

a) Das Vernickeln von Siphon-Köpfen. In Gegenden, wo die Sodawasser-Industrie zu Hause ist, spielt die Vernicklung von Siphon-Köpfen eine große Rolle. Diese bestehen aus einer Legierung von Zinn, Blei und Antimon oder nach behördlichen Vorschriften aus reinem Zinn. Besonders wichtig ist das Vorpolieren und Dekapieren dieses Artikels, wie überhaupt das Vorpolieren von Weichmetallen besondere Übung erfordert, weil sie nicht so leicht Glanz annehmen wie härtere Metalle. Fettverseifende Laugen kommen für die Entfettung nicht in Frage, weil die Weichmetalle hierdurch angegriffen und oxydiert werden, was die nachherige Reinigung erschwert.

Das Vorpolieren der Siphonköpfe wird am besten mit Zirkularbürsten und feinem Polierschmirgel (mit Öl zu einem Brei angerührt) ausgeführt, und zwar in der Weise, daß man auf die zu schleifenden Teile etwas Schmirgelbrei aufträgt und sie unter Drehen und Wenden mit rotierenden Bürsten bearbeitet, bis die Oberfläche gleichmäßig fein ausgeschliffen ist. Nach dem Feinschleifen wird mit Tuschschwabbeln und Tripelmasse sofort auf Hochglanz poliert. Wiener Kalk eignet sich nicht zum Polieren, weil er die Weichmetalle schwärzt. Nach dem Polieren wird in einem organischen Reinigungsmittel vorentfettet und in einem Cuprodekupierbad nachentfettet. Hierauf wird in reinem Wasser gespült und nach einer Vorverkupferung oder Vorvermessung von ca. 10 Minuten vernickelt. Bei richtigen Stromverhältnissen wird der Niederschlag aus dem Messingbad glänzend herauskommen; andernfalls muß er mit einer feinen Messingdrahtbürste leicht überkratzt werden. Die Siphon-Köpfe werden mit 3 oder 5 mm starkem Kupfer- oder Messingdraht, der S-förmig gebogen wurde, eingehängt, so daß die Teile, mit dem herabgebogenen Auslaufhahn auf den einen Hakenarm gesteckt, vertikal im Bade hängen. In Anbetracht der vorspringenden Teile des Artikels empfiehlt es sich, mit einer Elektrodenentfernung von 20 cm und einer Badspannung von 3 V 30 Minuten lang zu vernickeln. Die vernickelten Siphon-Köpfe werden zwecks Erreichung eines Spiegelhochglanzes mit Schwabbeln aus Nesseltuch und Hochglanzmasse nachpoliert und schließlich noch von Hand mit weichem Rohleder und trockenem Wiener Kalk geputzt.

b) Das Vernickeln von sperrigen Gegenständen (Drahtwaren). Bei der Vernicklung sperriger Gegenstände, wie z. B. Schirmgestänge oder Dachteile von Kinderwagen, muß man sehr sorgfältig arbeiten. Solche Teile müssen besonders nach dem Schleifen in den Scharnieren mit einem organischen Lösungsmittel gut gereinigt werden. Bleiben Spuren von Fett in den Scharnieren zurück, so bilden sich im Nickelbade Streifen, die von diesen Scharnierteilen ausgehen und auch nach dem Polieren sichtbar bleiben. Deshalb werden sperrige Gegenstände nach der Behandlung in organischen Lösungsmitteln nochmals gekratzt. Das Einhängen in das Nickelbad erfolgt in halbgeöffnetem Zustand. Schirmgestänge für Lampenschirme hängt man auf Messingstangen oder schwachen Nickelstangen in das Bad, und zwar so, daß die gleichgroßen Schirme nicht zu eng aneinander liegen. Während der Vernicklung muß im Bade unter Vermeidung einer Stromunterbrechung öfter gewendet werden. Flaschenverschlüsse werden gewöhnlich aus hartem Messingdraht angefertigt, weil sich dieses Material durch einfaches Glanzbrennen gut vorbereiten läßt und die Vernicklung demnach schon eine glänzende Unterlage vorfindet, während sie auf Stahldraht matt ausfällt und nur schwierig auf Hochglanz poliert werden kann. Flaschenverschlüsse werden in großen Trommelapparaten mit 50 cm Trommeldurchmesser bei 8–10 V in Glanznickelbädern vernickelt; man kann auch in ruhenden Bädern arbeiten, wenn man die Verschlüsse gleichmäßig auf grobmaschige Siebe auflegt. Bei guter Schulung kann ein Mann pro Tag in Sieben etwa 20 000 Verschlüsse vernickeln, jedoch müssen ihm dann die Messingteile bereits blank gebrannt und gespült zugebracht werden. In letzter Zeit haben sich Flaschenverschlüsse aus Eisendraht, welche glanzvercadmet oder glanzverzinkt werden, gut eingeführt.

In großen Mengen werden Büroklammern vernickelt. Diese aus blank gezogenem Stahldraht hergestellten Klammern werden vor der Vernicklung in Rollfässern mit Stahlkugeln und Poliersalzlösung blank getrommelt, hierauf in heißer Lauge entfettet, gespült, leicht in Säure gebeizt und dann in Trommelapparaten bei 12 bis 15 V Spannung vernickelt. Ein Trommelapparat von 50 cm Länge und 25–30 cm Trommeldurchmesser faßt etwa 5 kg solcher Drahtklammern. Eine einstündige Vernicklung mit 60 A ist für diesen Artikel in allen Fällen ausreichend.

c) Das Vernickeln von Steck-, Näh- und Sicherheitsnadeln. Für Sicherheitsnadeln verwendet man bei der Vernicklung stets Trommeln, für Stecknadeln stets Glocken. Sicherheitsnadeln werden in geschlossenem Zustand in Poliertrommeln mit Pappelholzsägemehl oder naß mit Stahlkugeln vorgepoliert. Das Hochglanzpolieren erfolgt in einer 6–8eckigen Holztrommel mit weichen Handschuhlederabfällen, die leicht mit Stearinöl getränkt werden. Die Reste des anhaftenden Stearinöls entfernt man dann durch nochmaliges Trommeln mit Pappelholzsägemehl. Wenn man Sicherheitsnadeln in Galvanisiersieben vernickelt, werden diese von Hand geöffnet, in schwacher Ätznatronlösung entfettet, abgebraust und ins Nickelbad gehängt. Im allgemeinen ist es jedoch üblich, die geschlossenen Sicherheitsnadeln in Trommelapparaten zu vernickeln, doch müssen sie dann auch während des Entfettens geschlossen bleiben. In Trommelapparaten dürfen Sicherheitsnadeln nie geöffnet sein, da sich sonst ein Knäuel bildet, das nicht mehr zu entwirren ist. Um bei Sicherheitsnadeln möglichst auch eine Vernicklung der Spitzen zu erreichen, ist eine Spannung von wenigstens 13 V in der Trommel erforderlich. Nähnadeln werden am besten in feinmaschigen Sieben vernickelt, weil die Spitzen dieser Nadeln in der Glocke beschädigt werden.

d) Das Vernickeln von chirurgischen Instrumenten, Messern und Säbeln. Das Vernickeln solcher Gegenstände mit scharfen Kanten, Schneiden und Spitzen macht insofern einige Schwierigkeiten, als der Niederschlag an diesen Stellen leicht grau, rauh oder pulvrig matt ausfällt, während gleichzeitig die großen Flächen dieser

Artikel kaum vernickelt sind. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Stromlinienstreuung, wodurch an den scharfen Kanten, Schneiden und Spitzen eine höhere Stromdichte auftritt als auf den glatten Flächen. Für die Vernicklung solcher Teile muß man deshalb ein Bad mit geringer Stromdichteempfindlichkeit wählen, z. B. ein citronensaures Bad. Es empfiehlt sich, diese Gegenstände so in das Bad zu hängen, daß die Spitzen und Schneiden von den Anoden abgewendet und nur die breiten Flächen diesen zugekehrt sind.

Bei chirurgischen Instrumenten wird großer Wert darauf gelegt, auch die hölzernen Griffe den antiseptischen Vorschriften entsprechend zu übernickeln; zu diesem Zweck werden diese erst verkupfert. Die Durchführung der Verkupferung ist im Kapitel Galvanoplastik im Abschnitt über das Metallisieren von Holz beschrieben. Der galvanoplastische Kupferniederschlag muß vor dem Vernickeln noch fein vorgeschliffen und nachher wie ein Kupfergegenstand dekapiert werden; schließlich wird das ganze Instrument vernickelt und poliert. Das E. P. 361 788¹⁾ von W. HUGENTOBLE bezieht sich auf die Vernicklung zahnärztlicher Instrumente.

Gehärtete Teile vernickelt man am besten auf folgende Weise: 1. Entfettung von Hand, 2. Gründliches Bimsen, 3. Beizen, 4. Nicht allzu lange Vernicklung in einem normalen Bad.

e) **Das Vernickeln von Rasierklingen.** Rasierklingen erfordern, wenn sie überhaupt vernickelt werden, eine sehr feine Polierarbeit. Zunächst werden die blank geschlagenen Klingen auf Walroßlederscheiben von 12–15 cm Durchmesser bei 1200 U/min vorgeschliffen unter Verwendung von Schmirgel 140. In das dazu verwandte Öl ist die gleiche Schmirgelsorte einzutragen, um ein Anbrennen der Scheiben zu verhindern. Das Leder zu diesen Scheiben soll der Kopfpattie, der härtesten Lederpartie der Walroßhaut, entnommen sein; die Dicke dieser Scheiben beträgt 15 mm. Hierauf folgt ein Vorpolieren mit Schmirgel 0 und ein Feinpolieren mit 00000. Den Hochglanz erzielt man auf einer gleich großen Walroßlederscheibe mit Caput mortuum (feinstem Polierrotpulver) und Spiritus. Die Scheibe darf jedoch nur 600 U/min machen, da das Polierrot sonst abgeschleudert würde. Werden die Klingen nach dem Hochglanzpolieren noch vernickelt, so darf die Vernicklung nur ganz dünn aufgetragen werden, wobei man sich am besten eines Glanznickelbades bedient²⁾.

f) **Das Vernickeln von Schlittschuhen.** Schlittschuhe werden meistens in zerlegtem Zustand vernickelt, wobei man sich zur Vernicklung der Läuferplatten und der Stegeplatten besonderer Bäder bedient. Der Niederschlag darf sich nur langsam bilden, damit er beim Polieren und Schleifen der Laufkanten nicht abspringt. Gewöhnlich wird mit 2 V und einer Elektrodenentfernung von 15 cm 30 Minuten lang vernickelt, wobei die Läufer und Stegeplatten hochkant nach unten im Bade hängen. Die Vorbereitung vor der Vernicklung erfolgt am besten in nachstehender Weise: Die von der Schleiferei kommenden Schlittschuhteile sind zunächst von dem größten Schleif- und Polierschmutz durch Abbürsten in einem organischen Fettlösungsmittel zu reinigen und dann mit Hartholzspänen abzureiben. Anschließend wird in einer heißen Entfettungslauge, z. B. einer Betazinollauge, abgekocht und hierauf in fließendem Wasser gespült. Danach wird in 1proz. Schwefelsäure 2 Minuten getaucht und nach erneutem Spülen in fließendem Wasser an einer Zirkularbürste mit feuchtem Bimsmehl kräftig gebürstet. Hierauf spült man erneut in fließendem Wasser, dekapiert in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure 1:20, spült nochmals in fließendem Wasser und hängt dann unter Strom in das Nickelbad ein. Besonders

¹⁾ Vom 26. 3. 1931, Schwz. Prior. v. 3. 4. 1930.

²⁾ Vgl. a. A. J. CLAISSE: E. P. 456005 v. 23. 5. 1935; Can. P. 364818 = F. P. 798993 v. 10. 12. 1935.

zu beachten ist hierbei, daß man Schlittschuhteile nicht auf Vorrat entfetten darf, sondern unbedingt sofort nach der vorbeschriebenen Reinigung und Dekapierung vernickeln muß.

Eine wichtige Vorsichtsmaßregel beim Vernickeln der gehärteten Läufe ist es, diese zunächst in starker Schwefelsäure anodisch aufzurauen und mit der Laufkante nach oben einzuhängen, so daß die eigentliche Kante mit dem Badspiegel fast abschneidet; andernfalls würde der Niederschlag an diesen Stellen zu stark werden und schon durch geringfügige Beschädigung durch feine Sandkörnchen von dem Eisen abblättern. Hängt man die Lauffläche möglichst nahe an die Badoberfläche, so daß nur wenige mm Badflüssigkeit darauf liegen, so kann niemals ein starker Niederschlag entstehen; schwache Niederschläge werden wohl leicht verletzt, rollen aber nicht vom Grundmetall ab, und der Schlittschuh behält sein gutes Aussehen.

g) Das Vernickeln voluminöser und hohler Körper. Je größer das Volumen des zu vernickelnden Gegenstandes ist, je unebener die Oberfläche, und je tiefer und enger die Hohlräume sind, desto größer wird man den Abstand zwischen der Ware und den Anoden wählen und dementsprechend auch die Badspannung erhöhen müssen. Daß man bei der Dekapierung den Innenräumen von Hohlteilen besondere Aufmerksamkeit widmen muß, ist selbstverständlich; jede Vernachlässigung in dieser Richtung würde sich durch schlechte Ergebnisse rächen. Sollen Hohlräume keinen Niederschlag erhalten, so wird man sie nach Möglichkeit verschließen oder mit Asphaltlack decken, damit das Bad nicht eindringen kann. Sollen sie aber auch vernickelt werden, so wird man Innenanoden verwenden. Beim Einhängen von Hohlteilen ist darauf zu achten, daß das Bad alle Luft aus den Höhlungen, Vertiefungen und Innenräumen verdrängt, denn solche mit Luft gefüllten Räume würden unvernickelt bleiben. Für Hohlteile sind Nickelbäder mit bester Tiefenstreuung zu verwenden.

h) Das Vernickeln von Reißverschlußteilen. Nachstehend wird eine Übersicht der Arbeitsgänge gegeben, wie sie bei neuzeitlich eingerichteten Betrieben dieser Branche ausgeführt werden:

1. Auswaschen in einem organischen Fettlösungsmittel, z. B. in Tri, Benzin oder Petroleum.
2. Abkochen in heißer Lauge, z. B. in Betazinol.
3. Abspülen in heißem und kaltem Wasser.
4. Glanzbrennen.
5. Abspülen in kaltem Wasser.
6. Polieren in Trommeln mit Poliersalzlösung unter Zuhilfenahme von Polierstahlkugeln (1,5–3 mm Ø) und Polierstahlstiften.
7. Abspülen in kaltem Wasser.
8. Vernickeln ca. 1 Stunde bei 8–10 V im Glockenapparat.
9. Abspülen in kaltem und heißem Wasser.
10. Trocknen mit heißer Luft oder in einer Zentrifuge.

7. Die Vernicklung in der Fahrrad-Industrie.

Fahrradteile werden, soweit man nicht zur Lackierung übergegangen ist, sowohl des guten Aussehens wegen als auch zwecks Erzielung eines möglichst guten Korrosionsschutzes vernickelt. Jeder Vernicklungsanlage für Fahrradteile ist eine Schleiferei und Polieranlage angegliedert, wobei man den Schleif- und Polierbetrieb in großen Fabriken nach den einzelnen Teilen unterteilt. Massenartikel, wie Schrauben, Muttern, Ösen u. dgl., sowie kleine Tempergußteile werden in Scheuertrommeln oder Scheuerglocken gescheuert oder nach dem Kugelpolierverfahren

poliert. Bei der direkten Vernicklung ist ein sachgemäßes Vorschleifen Grundbedingung, wobei im Interesse der Haftfestigkeit ein Hochglanzpolieren des Grundmetalls zu vermeiden ist.

Vielfach werden die Stahlteile vorvermessingt oder vorverkupfert; zur Vernicklung verwendet man im allgemeinen Schnellnickelbäder. Besondere Bäder sind für die Speichenvernicklung vorgesehen, weil diese nicht nur die stärkste, sondern auch biegsamste Schicht erfordern; denn die Speichen sind am meisten gefährdet und lassen sich bekanntlich am Rade am schwierigsten reinigen. Werden die Speichen in ruhenden Bädern vernickelt, so empfiehlt sich eine Vorrichtung nach Abb. 394, mit welcher die Lage der Speichen im Bade durch zeitweises Schütteln geändert wird, so daß keine unvernickelten Stellen entstehen können. Die Einhängevorrichtung wird meist so konstruiert, daß man seitlich 2 cm breite Blechstreifen anordnet, welche das seitliche Verschieben der Speichen begrenzen, das Herausfallen beim Einhängen verhüten und gleichzeitig eine gute Stromblende gegen das Anbrennen der vorstehenden Spitzen und Enden bilden.

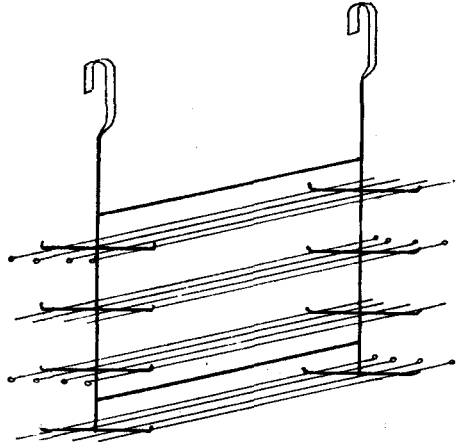


Abb. 394.

Zum Vernickeln der Fahrradspeichen und ähnlicher stabförmiger Teile (z. B. Stricknadeln) werden besondere Trommelapparate gebaut, welche durch schmale Trommeln gekennzeichnet sind, in deren Innern sich die Speichen nicht aufstellen können. Die Trommellänge ist ungefähr der Länge der Speichen angepaßt. Solche Trommeln werden mit ein oder zwei Abteilungen gebaut und fassen 5–7,5 kg Speichen (ca. 700 Stück). Auch zum Blankscheuern solcher Speichen werden Trommeln benutzt. Diese Trommeln bestehen aus 3 mm starkem Eisenblech und haben einen inneren Durchmesser von 25 cm und eine Länge von 36 cm. Die Einfüllöffnung ist ziemlich groß, damit das Einfüllen leicht vonstatten geht. Die Behandlung ist folgende:

Die aus der Fertigung kommenden Speichen werden in Benzin oder Tri gewaschen und dann mit trockenem Sägemehl abgerieben. Hierauf kommen die Speichen in die Trommel und werden mit Kalkbrei getrommelt, wobei zu beachten ist, daß die Trommel mit Speichen nahezu gefüllt wird und der Kalkbrei nicht zu dünn ist; die Speichen sollen je zur Hälfte mit den Köpfen zur einen und zur anderen Seite liegen. Die Trommeln machen etwa 40 Umdrehungen in der Minute. Der Rollvorgang dauert normalerweise 30–40 Minuten. Sind die Speichen in sehr schlechtem Zustand angeliefert worden, so dauert der Reinigungsvorgang entsprechend länger. Die Trommeln werden dann geöffnet und umgekippt, so daß der Kalkbrei auslaufen kann. Gleichzeitig wird mit einem Gummischlauch das Innere der Trommel mit den Speichen ausgespritzt. Hiernach werden die Speichen herausgenommen und in flachen Spülgefäßen dreimal gründlich gespült; gerade auf das Spülen muß besondere Aufmerksamkeit verwendet werden. Hierauf kommen die Speichen direkt in das Trommelbad oder auf die Gestelle. Man achte darauf, daß der Strom stets vor dem Stillsetzen der Trommel zu unterbrechen ist; läßt man den Strom bei ruhender Trommel weiter wirken, so zeichnen sich bei der hohen Stromstärke sofort auf den der Trommelwandung nächstliegenden Speichen die Perforie-

rungen der Trommelwand in Form matter Stellen ab, die sich nur schwer durch Polieren wieder beseitigen lassen.

Eine rostsichere Vernicklung der Speichen wird heute in der Weise durchgeführt, daß man die Speichen aus feuerverzinktem Draht herstellt, diese zunächst cyanidisch verkupfert oder vermessingt und dann vernickelt. Wenn die Zwischenschicht zu dünn ist, werden die Speichen in der Trommel schwarz; man vernickelt deshalb am besten in ruhenden Bädern. Sechs Speichen besitzen etwa eine Oberfläche von 1 dm^2 . Es wird etwa 1 Stunde vernickelt. Die vernickelten Speichen werden ge-

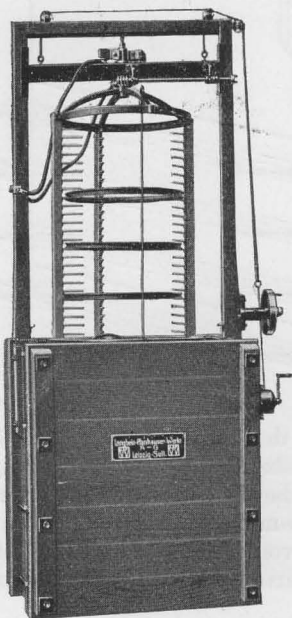


Abb. 395.

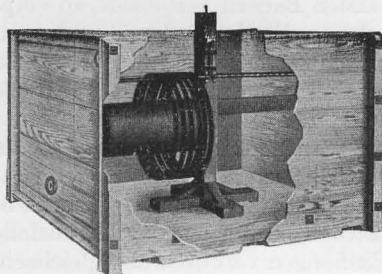


Abb. 396.

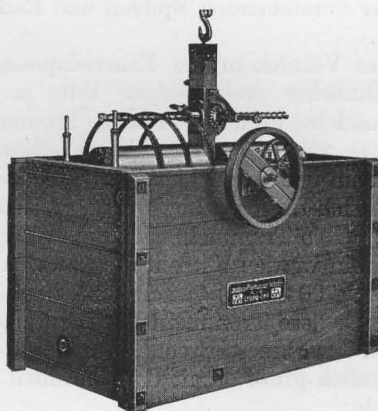


Abb. 397.

trocknet und nötigenfalls in Bündeln an der Schwabbel auf Hochglanz poliert. Für große Produktionen werden Apparate gebaut, welche für Fließarbeit eingerichtet sind.

Zur Vernicklung von Fahrradfelgen, Schutzblechen und ähnlichen Teilen aus Blech oder Draht bedient man sich des Felgenapparates, wie ihn Abb. 395 zeigt; der Apparat ist für 25 Felgen eingerichtet, welche in ein mittels Drahtseil hochhebbares Gestell eingelegt werden. Je nachdem, ob die Felgen nur an der Innenseite oder auch außen vernickelt werden sollen, werden die Anoden nur innen auf einem kreisförmig gebogenem Anodenträger, der ständig im Bade bleibt, befestigt oder auch außen herum angeordnet. Zur Füllung des Apparates dient ein Schnellnickelsalz; der Badinhalt beträgt etwa 1100 Liter. In warmen Bädern kann man Fahrradfelgen mit Stromdichten von $10\text{--}15 \text{ A/dm}^2$ vernickeln. Eine vereinfachte Apparatur ist in den Abb. 396 und 397 abgebildet; die Abbildungen sprechen für sich selbst. Die Felgen werden nur an der Innenseite vernickelt. Die Apparatur hat den Vorteil, daß man, besonders in Betrieben, wo nicht dauernd

Felgen zu vernickeln sind, die Holzwanne auch als gewöhnliches Nickelbad verwenden kann, indem man den Holzbock mit den walzenförmigen Nickelanoden aus der Wanne heraushebt.

Fahrradlampenvernicksung. Die sauber polierten Teile werden vorgereinigt, um den Hauptteil des noch anhaftenden Polierschmutzes, der in den Vertiefungen als schwarzer Belag sitzen bleibt, zu entfernen, wobei man sich zuweilen dünner mit Tuch überzogener Holzstäbe bedient. Hierauf kalkt man die Metallteile ab, indem man sie auf ein mit Leinwand überspanntes Holzfutter aufsetzt und dieses mit senkrecht stehender Achse rotieren läßt, während von oben aus einem Blechbehälter Kalkbrei in dünnem Strahl herabtropft. Während des Rotierens drückt man eine Borstenbürste oder Fiberbürste gegen die Metallteile, was den Entfettungsvorgang beschleunigt; hierauf wird noch kurz elektrolytisch nachentfettet, gespült und dann in einem Glanznickelbad vernickelt.

Die großen Mengen von Einzelteilen, welche in Fahrradfabriken zu vernickeln sind, werden in Vollautomaten vernickelt, welche in einem besonderen Kapitel besprochen wurden.

Fahrradventilkegel kann man auch weißsieden; in den meisten Fällen jedoch vernickelt man sie. Für die Vernicklung von Fahrradlenkern muß das Bad mindestens 65/40/45 cm groß sein.

Sollen emailliert gewesene Teile vernickelt werden, so erfolgt die Entfernung der Fahrrademaille in den meisten Fällen durch Abbrennen mit einer Lötlampe. Nach dem DRP. 538109¹⁾ kann für die Entfernung der schwarzen Emaille Natriumkresylat verwendet werden.

8. Die Vernicklung in der Kraftfahrzeug- und Flugzeug-Industrie.

a) Das Nickel-Chrom-Verfahren im Kraftfahrzeugbau. Übertagende Wichtigkeit und Bedeutung hat die Vernicklung während der letzten 15 Jahre im Kraftfahrzeugbau erhalten. Für diese Industrie sind die größten bisher gebauten vollautomatischen Anlagen geliefert worden; näheres hierüber bringt das Kapitel über Vollautomaten. An dieser Stelle sollen nur die Erfahrungen und Arbeitsweisen im Kraftfahrzeugbau kurz beschrieben werden.

Im Staatlichen Materialprüfamt, Berlin-Dahlem, wurden vor einigen Jahren von O. BAUER, H. ARNDT und W. KRAUSE eingehende Untersuchungen durchgeführt²⁾. Gelegentlich dieser Versuche wurden die Eigenschaften der nach verschiedenen Verfahren hergestellten Nickel-Chrom-Schichten und ihre Eignung für die Verwendung im Kraftfahrzeugbau geprüft.

Eine größere Zahl von Eisenteilen wie Schalthebel, Scheinwerferverstreben und Kühlerverkleidungen wurden mit Kupfer- und Nickelzwichenschichten verschiedener Stärke versehen und die Abhängigkeit der Porosität von der Stärke der Zwischenvernicksung ermittelt. Die Stärke der Unterkupferung betrug 0,5 μ , die der Zwischenvernicksung 1,5–37 μ und die der Verchromung 0,4–0,8 μ . Die Abb. 398 zeigt die Abhängigkeit der Niederschlagsqualität von der Schichtstärke der Vernicksung: bereits bei einer Dicke von 40 μ erreichte die Porigkeit fast den Wert 0. Damit wird die schon 1925 von amerikanischen Forschern gefundene Tatsache vollauf bestätigt, daß Nickelniederschläge von 25–30 μ Stärke verhältnismäßig porenfrei sind; deshalb sollte man in der Praxis bei der Erzeugung haltbarer rost-sicherer Niederschläge mindestens diese Schichtstärke anwenden.

Auch an Messingteilen, wie Kühlerverkleidungen, Radkappen, Scheinwerferkappen, Haubenhaltern usw. wurde in gleicher Weise die Abhängigkeit der Nieder-

¹⁾ = F. P. 681574 v. 10. 9. 1929; J. H. GRAVELL.

²⁾ Verchromung (SV.)

schlagsporosität von der Schichtstärke untersucht. Abb. 399 zeigt, daß die Niederschläge auf Messing bereits bei $30\ \mu$ Schichtstärke porenfrei werden. Auffallend war bei den Versuchen das starke Schwanken der Porositätswerte bei schwachen Überzügen, woraus sich ergibt, daß bereits eine geringe Abweichung von den als günstig erkannten Schichtstärken stark porige Niederschläge verursacht.

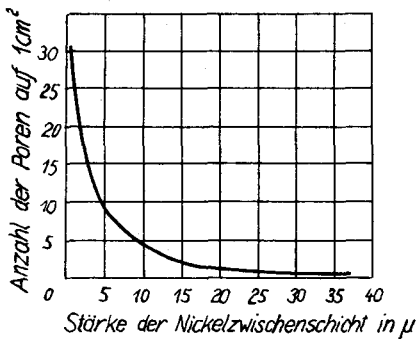


Abb. 398.

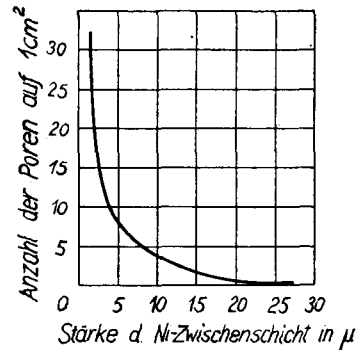


Abb. 399.

Abb. 400 zeigt, wieviel Wochen etwa ein Nickelniederschlag von bestimmter Stärke im Durchschnitt den korrodierenden Einflüssen der Außenatmosphäre Widerstand leisten wird.

b) Das Vernickeln von Kühlerverkleidungen. Über das Verfahren, welches bei der Vernicklung und Verchromung von Kühlerverkleidungen bei Morris Motors Ltd. angewandt wird, ist ein ausführlicher Bericht erschienen¹⁾. Hiernach wird wie folgt gearbeitet:

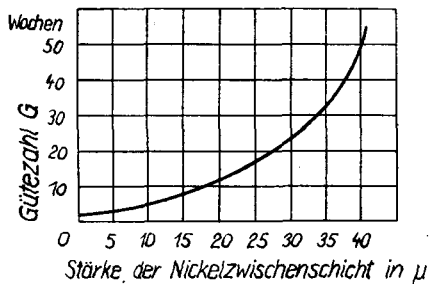


Abb. 400.

- A. Die aus Messingblech hergestellte Verkleidung wird in 2 Arbeitsgängen poliert: Erst wird mit Schmirgel gearbeitet, hierauf wird mit Tuchscheiben unter Verwendung einer besonderen Polierpaste hochglanzpoliert.
- B. Nach dem Polieren wird die Ware mit Tri gereinigt.
- C. Anschließend wird in einer vollautomatischen Anlage vernickelt, welche aus 10 Bädern besteht, und zwar in folgenden Arbeitsgängen:
 1. Elektrolytisches Entfettungsbad,
 2. Wasserspülung,
 3. Wasserspülung,
 4. 5proz. Cyankaliumlösung zwecks leichter Anätzung der Oberfläche,
 5. Spülung,
 6. Behandlung in Weinstein, dann Spülung,
 7. Vernicklung: Es wird in 40 Minuten auf eine Schichtstärke von $25\ \mu$ vernickelt. Der pH -Wert liegt bei 5,0; die Anoden sind in Baumwollbeutel eingenäht, trotzdem wird zur Entfernung der Verunreinigungen dauernd gefiltert. Die Badtemperatur beträgt 30° und die Stromdichte ca. $3\ \text{A/dm}^2$.
 8. Spülung,
 9. Heißwassertrocknung,
 10. Die fertig vernickelten Teile werden ähnlich wie vor der Reinigung poliert,

¹⁾ U: Ind. Chemist 11 (1935) S. 343/52.

11. Die Verchromung erfolgt bei 36° und 10 A/dm^2 , 10 Minuten lang. Das Chrombad enthält 350 g/l Chromsäure und 1% Schwefelsäure.

Nach der Verchromung wird viermal gespült, getrocknet und zum Schluß fertig poliert.

Ein anderes Werk vernickelt Kühlerverkleidungen unter Verwendung des MCGEAN-Glanznickelbades in folgenden Arbeitsgängen:

1. Vorverkupferung im warmen cyanidischen Bade,
2. Heißes Spülen und Trocknen,
3. Polieren,
4. Nachverkupferung (1–2 min),
5. Glanzvernicklung (30 min mit 7 V),
6. Spülen und Trocknen,
7. Elektrolytische Entfettung,
8. Dekapieren in schwacher Säure ohne vorherige Spülung,
9. Doppelte Kaltwasserspülung,
10. 3 Minuten Verchromung bei 5 V.

e) Das Vernickeln von Stoßstangen. Für Stoßstangenvernicklung empfiehlt sich folgende Arbeitsweise:

1. Entfettung ohne Strom bei 70° ,
Entfettung mit Strom bei 20° ,
2. Beizen in 30proz. Schwefelsäure,
3. 20 Minuten vernickeln,
4. 1 Stunde sauer vercupfern und polieren,
5. 1 Stunde mit mindestens $1,5 \text{ A/dm}^2$ vernickeln.

Auch die Chevrolet Co. verwendet bei der Stoßstangen-Vernicklung und -Verchromung die Niederschlags-Kombination Nickel-Kupfer-Nickel-Chrom¹⁾. Die Vernicklung von Stoßstangen bei niedriger p_H -Zahl beschrieb A. REGMANT²⁾. Cadillac-Stoßstangen, die in USA. durch gute Qualität bekannt sind, werden wie folgt behandelt:

1. Schleifen und Polieren,
2. Chemische Reinigung,
3. Spülen,
4. Säurebehandlung,
5. Vernicklung mit niedriger p_H -Zahl bei einer Stromdichte von $4,4 \text{ A/dm}^2$.

Der Nickelniederschlag wird poliert und anschließend verchromt. Insgesamt werden über 40μ Nickel niedergeschlagen, damit nach dem Polieren noch eine Niederschlagsstärke von mindestens 34μ vorhanden ist.

Eine andere bedeutende Kraftfahrzeugfabrik in USA. fordert für ihre Teile eine durchschnittliche Stärke von mindestens 50μ und eine Mindeststärke von wenigstens 25μ ³⁾. Verschiedene Betriebe in USA. haben für Stoßstangen die Glanzvernicklung eingeführt, wobei man sich des MCGEAN-Glanznickelbades bedient und in Fließanlagen wie folgt arbeitet:

1. Abspritzen mit heißer Lauge in einem Kanal,
2. Elektrolytische Entfettung mit 13 V,
3. Kaltwasserspülung,
4. Säuredekupierung unter kathodischer Stromanwendung 30 Sekunden,
5. Kaltwasserspülung,
6. Abspritzen mit kaltem Wasser in einem Kanal,

¹⁾ U: Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 564.

²⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. (1932) S. 15; nach Nickel-Ber. (1932) S. 174.

³⁾ G. B. HOGABOOM: 1. Int. Fachtg. f. Galvanotechnik, London 1937; vgl. Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93/6; Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 218/20; Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 313/4.

7. Verkupferung in einem cyanidischen Bade,
8. Kaltwasserspülung,
9. Abspritzen in einem Kanal mit kaltem Wasser,
10. Glanzvernicklung im McGEAN-Bad bei 65°, 7,5 V, 30 min.

Die großen Anlagen der Packard Motor Car Co. wurden von W. H. GRAVES und J. W. HIGGINS¹⁾ beschrieben.

d) Das Vernickeln von Radkappen. Über die Glanzvernicklung von Radkappen in Deutschland wurde bereits im Kapitel über Glanzvernicklung berichtet. Eine große Firma in USA. bearbeitet Radkappen wie folgt:

1. Vorpolieren,
2. Abspritzen mit heißer Entfettungslösung in einem Kanal,
3. Abspritzen mit heißem Wasser,
4. Eintauchen in heiße Entfettungslösung,
5. Kathodische Entfettung 30 Sekunden,
6. Anodische Entfettung 12 Sekunden,
7. Doppelte Kaltwasserspülung,
8. Dekapierung in 7proz. Salzsäure,
9. Kaltwasserspülung,
10. Vernicklung bei niedriger p_H -Zahl (2,5) und 65°, Stromdichte 2,5 A/dm², Spannung 7 V, Einhängszeit 7 min.

Aus den beschriebenen Arbeitsweisen gewinnt man den Eindruck, daß sich die Glanzvernicklung und die Vernicklung bei niedrigen p_H -Werten in der Kraftfahrzeugindustrie bereits bestens eingeführt haben.

e) Eisenrohre für Auto-Antennen. Die Rohre werden in Schwefelsäure bei ca. 40° anodisch angeätzt und dann in einem warmen cyanidischen Kupferbad, welches Spuren von Blei enthält, stark verkupfert. Hierauf werden die Stangen gebogen und dann erst glanzvernickelt.

f) Die Vernicklung von Flugmotorenteilen. Vom englischen Luftfahrtministerium sind Vorschriften für die Vernicklung von Auspuffteilen aus Flußstahl herausgegeben worden, wonach wie folgt gearbeitet wird:

Vorbehandlung:

1. Waschen in heißem Wasser, trocknen,
2. Behandlung mit einem Entfettungsmittel, trocken,
3. Reinigen mit heißer, alkalischer Lösung, waschen und trocknen,
4. Bürsten,
5. Abscheuern mit Bimssteinpulver,
6. Polieren,
7. Kugelpolieren,
8. Anodische Reinigung,
9. Beizen und Trocknen, nochmaliges Waschen in fließendem Wasser und Trocknen.

Vernicklung:

Für die Vernicklung wird folgendes Bad empfohlen:

Nickelsulfat	300 g/l
Natriumchlorid	19 g/l
Borsäure	38 g/l.

Der p_H -Wert soll 4,5 betragen. Das Bad soll während der Vernicklung fortlaufend gereinigt und gefiltert werden. Für die angegebene Badzusammensetzung gilt eine Stromdichte von 0,8 bis 1,5 A/dm². Die Verwendung von Quecksilber oder Quecksilberverbindungen als Badzusatz ist verboten. Die Betriebstemperatur liegt bei 25–25°.

¹⁾ Iron Age 143 (1934) S. 24/30.

Nachbehandlung:

Nach der Vernicklung sollen die Teile in heißem, fließendem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen während einer Zeit von mehr als 30 Minuten auf 100–200° erhitzt werden.

Die Vernicklung soll frei von Fehlern sein und eine Minstdicke von 0,075 mm aufweisen.

9. Die Vernicklung von Nickel, Chrom und rostfreiem Stahl.

a) Die Vernicklung von Nickel und die Wiedervernicklung alter gebrauchter Gegenstände. Es ist allgemein bekannt, daß die Abscheidung festhaftender Nickelniederschläge auf Nickel Schwierigkeiten macht. Wahrscheinlich ist das Vorhandensein eines Oxydfilmes auf dem Nickel hieran schuld. Eine Methode zur Entfernung dieses Oxydfilmes zwecks Abscheidung dünner festhaftender Niederschläge wurde bereits im Jahre 1905 von SNOWDON beschrieben. Sie bestand in einer 4 Minuten langen kathodischen Behandlung in dreifach normaler Schwefelsäure bei einer Stromdichte von etwa 7 A/dm². Doch war das Problem auch durch diese Methode noch nicht restlos gelöst. Erst A. W. HOTHERSALL¹⁾ brachte durch systematische Versuche Klarheit in die obwaltenden Verhältnisse und gab die nachfolgende praktisch brauchbare Methode zur festhaftenden Abscheidung von Nickel auf Nickel an:

Nach gründlicher Entfettung in üblicher Weise wird der Gegenstand in Schwefelsäure von 30 Gew.-% bei einer Stromdichte von 2 A/dm² 10 Minuten lang anodisch behandelt, wobei die Temperatur der Säure 15–25° betragen soll. Hiernach wird die Stromdichte auf 20 A/dm² erhöht und 2–3 Minuten lang auf dieser Höhe gehalten; während dieser Zeit soll an der Oberfläche Gasentwicklung auftreten. Der Strom wird nun mit Hilfe eines Umschalters gewendet und der Artikel dadurch 1 Sekunde lang kathodisch behandelt; hierauf wird der Strom unterbrochen. Der Gegenstand wird aus dem Bade entfernt, gespült und auf raschestem Wege in das Nickelbad eingehängt. Zu dieser Methode ist noch folgendes zu bemerken:

1. Man kann sowohl Nickelteile als auch vernickelte Teile danach behandeln.
2. Die Schwefelsäure soll rein sein, weil sonst nach der Stromwendung ein Niederschlag auf der Ware gebildet wird; eine Verunreinigung mit Kupfer stört sehr, während Nickel und Eisen im Bade nicht nachteilig sind. Wenn Schwefelsäure nicht vorhanden ist, kann auch konzentrierte Salzsäure zur Entfernung des Oxydfilms (an Stelle der Umpolung) verwendet werden.
3. Es ist wichtig, die kathodische Behandlungszeit auf 1–2 Sekunden zu beschränken; nur in chemisch reiner Säure ist eine längere kathodische Behandlung von z. B. 15 Sekunden Dauer nicht nachteilig.
4. Die Anwesenheit eines Oxydationsmittels, z. B. von Eisen-(3)-ionen, in der Schwefelsäure bewirkt schlechte Haftfestigkeit.
5. Die beschriebene Methode ist nicht anwendbar, wenn ein deutliches Anätzen der Oberfläche nicht gestattet ist.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Methode, welche HOTHERSALL zur Sichtbarmachung eines Oxydfilms auf Nickel angewendet hat, um die Wirksamkeit verschiedener Verfahren zur Säuberung der Nickeloberfläche zu prüfen:

Die Probebleche wurden in einem organischen Lösungsmittel entfettet und hierauf mit einer Bürste gekratzt, welche in Lauge und anschließend in Wiener Kalk getaucht war. Hierauf wurde gespült und in einem sauren Kupferbad bei 0,1 V 30 Sekunden lang exponiert (das Bad enthielt 200 g/l Kupfervitriol und 50 g/l Schwefelsäure). Der Niederschlag gelangte unter gewöhnlichen Verhältnissen fleckenförmig zur Abscheidung; wenn die Nickeloberfläche jedoch in geeigneter

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 13 (1937) Nr. 12.

Weise zwecks Entfernung des Oxydfilms vorbehandelt wurde, entstand ein gleichmäßiger Niederschlag auf dem ganzen Blech.

Mit Hilfe dieser Methode wurden nachfolgende Verfahren zur Entfernung des Oxydfilms von Nickeloberflächen als brauchbar erkannt:

1. Kathodische Behandlung in Schwefelsäure von 30 Gew.-% bei 15° mit einer Stromdichte von 10 A/dm² 1–2 Sekunden lang (Stromdichten von 1,5 A/dm² sind nur wenig wirksam).
2. Tauchen in konz. Salzsäure bei 15° 1 Sekunde,
3. Tauchen in Salzsäure von 20 Vol.-%, 15°, 5 min,
4. Tauchen in Schwefelsäure von 30 Gew.-%, 15°, 3 min,
5. Tauchen in 10 oder 50 proz. oder konzentrierte Salpetersäure 30 Sekunden lang bei Zimmertemperatur.

Folgende Verfahren bilden auf Nickel Oxydfilme:

1. Anodische Behandlung in Schwefelsäure von 30 Gew.-%, 15°, 9 A/dm², 1 min.

Temperatur	15°	25°	30°	35°
Stromdichte (A/dm ²), bei welcher Nickel passiv wird	2,2	4,4	8	13–18

2. Tauchen in eine Lösung von Ammoniumpersulfat mit oder ohne Zugabe von Ammoniak.
3. Tauchen in Schwefelsäure von 30 Gew.-%, welche 150 g/l Eisen-(3)-sulfat enthält, 15 Sekunden bei 30°.

Nachstehende Verfahren beeinflussen oxydfreies Nickel nicht:

1. Tauchen in Lösungen von Ätznatron, Soda, Ammoniak, Nickelbad (5,7 p_H) 1 min, oder in Leitungswasser 5 min.
2. Spülen mit Aceton und anschließend Trocknen und Trockenstehen für 5 min.
3. Anodische Behandlung in Salzsäure von 50 Vol.-%, welche 150 g/l Eisen-(3)-chlorid enthält.

Allerdings ist anzunehmen, daß sich auch bei längerem Spülen einer sauberen Nickeloberfläche ein Oxydfilm bilden kann.

Praktische Bedeutung hat die Vernicklung von Nickel für die Wiedervernicklung gebrauchter Gegenstände und für die Ausbesserung abgenutzter oder untermaßhaltiger Maschinenteile.

Häufig kommt es vor, daß vernickelte Teile durch den Gebrauch unansehnlich geworden sind und neu vernickelt werden müssen. Von lackierten Gegenständen muß der Lack vor der Neuvernicklung entfernt werden. Zu diesem Zweck kocht man den Gegenstand, wenn er die Hitze verträgt, in Lauge oder Betazinol und bürstet dann mit Bimsstein oder Sand blank; verträgt der Gegenstand die Kochhitze nicht, so entfernt man den Lack mit absolutem Alkohol, Terpentin oder Benzol. Soll eine Neuvernicklung erfolgen, so unterwirft man den Gegenstand der normalen Schleif- und Polierarbeit. Wenn die Oberfläche des Gegenstandes noch glatt ist, und nur einzelne Fehlstellen vorhanden sind, verkupfert man erst 10–20 Minuten cyanidisch und vernickelt dann in der üblichen Weise. Durch diese Zwischenlage von Kupfer haftet der neue Nickelniederschlag genügend auf der Unterlage und ist ohne weiteres polierbar. Wenn man aber die Vernicklung vollkommen entfernen muß, etwa weil eine frühere Vernicklung mißlungen war, so kann man sich auch der elektrolytischen Entnicklungsmethode bedienen, poliert dann nochmals nach und vernickelt aufs neue. Einen neuen Weg zur direkten Wiedervernicklung gebrauchter Gegenstände weist die oben beschriebene Methode HOTHERSALLS.

Bei der Ausbesserung abgenutzter oder untermaßhaltiger Maschinenteile kann es erwünscht sein, den Niederschlag in zwei Arbeitsgängen mit zwischenzeitiger

mechanischer Bearbeitung abzuscheiden; manchmal ist es auch nötig, einen Teil zu behandeln, welcher vorher durch Abscheidung von Nickel ausgebessert wurde, und dessen Oberfläche zum Teil aus Nickel und zum Teil aus Stahl besteht. Auch für diese Fälle ist die HOTHERSALLSche Methode brauchbar.

b) Die Vernicklung von Chrom. Manchmal verlangt die Praxis die Erzeugung festhaftender Niederschläge von Nickel auf Chrom und hochchromhaltigen Legierungen; auch zur Erforschung der Haftfestigkeit von Chromniederschlägen ist deren Vernicklung nötig. Festhaftende Niederschläge auf elektrolytisch abgeschiedenem Chrom und hochchromhaltigen Legierungen kann man nach G. E. GARDAM wie folgt erzeugen: Der zu vernickelnde Teil wird erst entfettet und dann in einer sauren Nickelsulfatlösung kathodisch behandelt, welche 240 g/l Nickelvitrinol und 50 g/l Schwefelsäure enthält. Man arbeitet am besten bei 35° und einer Stromdichte von 15 A/dm² 5 Minuten; hierbei wird der Oxydfilm entfernt. Nun folgt eine Vernicklung mit anschließender Wärmebehandlung oder eine Verkupferung. Wenn besondere Haftfestigkeit gewünscht wird, empfiehlt es sich, den Teil ohne Spülung in ein saures Kupferbad einzubringen, bevor man ihn endgültig vernickelt.

Das beschriebene Verfahren soll auch für die Vernicklung von rostfreiem Stahl geeignet sein.

c) Die Vernicklung von rostfreiem Stahl. Die rostfreien Stahlsorten sind, wie ihr Name schon sagt, gegen Luft, Wasser und andere praktisch in Frage kommende Einwirkungen so beständig, daß eine Vernicklung oder sonstige Galvanisierung normalerweise gar nicht nötig ist. Man wird deshalb rostfreien Stahl nur dann galvanisieren, wenn bestimmte Gründe dies erfordern, z. B. um Eßbestecken aus dem Chrommanganstahl Roneusil den Metallgeschmack durch eine kombinierte Nickel-Silber-Schicht zu nehmen oder um eine Schicht von guter Wärmeleitfähigkeit zu erzeugen, z. B. Verkupferung mit nachfolgender Vernicklung für die Böden von Kochgeschirren. In seltenen Fällen werden auch Gold und Platin auf rostfreiem Stahl abgeschieden.

Rostfreier Stahl ist hauptsächlich durch seinen Gehalt an Nickel und Chrom in verschiedenen Legierungsverhältnissen gekennzeichnet. Bei der Galvanisierung begegnet man zunächst denselben Schwierigkeiten wie bei Aluminium, weil die rostfreien Stähle ebenso wie Aluminium durch eine „selbstheilende“ Haut geschützt werden, d. h. auf der Oberfläche nichtrostender Stähle bildet sich an der Luft sehr rasch eine aus den Oxyden der Legierungsbestandteile zusammengesetzte Haut, welche das an sich unedle Grundmetall dicht gegen Luft und Feuchtigkeit abschließt. Diese Oxydhaut gilt es nun zu zerstören, wenn man eine festhaftende Nickelschicht erhalten will.

Der überwiegende Teil der bisher vorgeschlagenen Methoden beruht darauf, daß die oxydische Trennschicht in stark sauren Bädern weggelöst oder durch gleichzeitige kathodische Wasserstoffentwicklung reduziert wird. Allerdings deuten von anderer Seite gemachte Beobachtungen darauf hin, daß nichtrostende Stähle auch in Nickelbädern normaler p_H -Zahl festhaftend und zufriedenstellend vernickelt werden können^{1) 2)}.

Hiernach soll es auf die Stärke der Zwischenschicht wesentlich ankommen; auf Zwischenschichten über 1 μ Stärke konnten haltbare Vernicklungen nicht mehr erzielt werden. In gleicher Weise wurde beobachtet, daß Bäder mit hohem Chloridgehalt geeigneter sind. In diesem Zusammenhang ist allerdings die Tatsache zu berücksichtigen, daß es eine ganze Reihe von nichtrostenden Stahlsorten gibt (Chrom-

¹⁾ PFEIFFER & Co., Solingen: D. Pat. Anm. P 73705 Kl. 48a/14.

²⁾ H. KRAUSE: Z. Metall- u. Schmuckw. Fabr. 20 (1939) S. 419/21.

stahl, Chrom-Nickel-Stahl, Chrom-Mangan-Stahl usw.), und daß die mit einer Legierung gesammelten Erfahrungen nicht ohne weiteres auch auf andere Legierungen übertragen werden dürfen.

Nach dem im Besitz der Württembergischen Metallwarenfabrik befindlichen KÖPF-Patent DRP. 585 708 v. 16. 6. 1932 (F. P. 754 483) wird rostfreier Stahl zuerst in einem Nickelbade gedeckt, dessen p_H -Wert unter 2,5–3,0 liegt, und dann in einem gewöhnlichen Nickelbade weiter galvanisiert. Das Arbeiten nach diesem Patent gelingt nur dann, wenn der p_H -Wert sehr erheblich unter 2,5 liegt und einem freien Schwefelsäuregehalt von etwa 20–40 g/l entspricht. Das Verfahren hat technische Anwendung zur Herstellung gut wärmeleitender Schichten durch nachträgliche Verkupferung gefunden; zur Versilberung von Bestecken ist es, soweit bekannt, noch nicht verwendet worden.

G. BUSS¹⁾ beschreibt folgendes Verfahren zur Galvanisierung von rostfreiem Stahl: Die Ware wird in eine stark salzsäure Kupferchloridlösung getaucht, die als Beize wirkt und die Oxydhaut löst. Hiernach wird in derselben Lösung durch kurze Stromgebung Kupfer niedergeschlagen. Das Verfahren soll auch für Chrom-Nickel-Stahl geeignet sein, auf dem durch Tauchung kein Kupfer abgeschieden wird. Als Elektrolyt wird ein Bad mit 2 g/l Kupferchlorid, 225 g/l Salzsäure und 20 g/l Kochsalz verwendet. Es wird mit Graphitanoden bei ca. 1 A/dm² gearbeitet. Zum Beizen sollen ca. 10–13 Sekunden und zum Verkupfern ca. 1 Minute nötig sein.

Nachfolgende einfache Methode zum Galvanisieren von rostfreiem Stahl empfiehlt D. WOOD²⁾. Der zu galvanisierende Teil wird in folgender Lösung kathodisch behandelt:

Chlornickel 240 g/l
Salzsäure von 22° Bé . 120 g/l.

Die Behandlung erfolgt bei Zimmertemperatur und einer Stromdichte von 5 bis 8 A/dm². Wenn nachfolgend versilbert werden soll, behandelt man in dieser Lösung 2 Minuten, während sonst eine Behandlung von 30 Sekunden genügt. Das Bad arbeitet mit einer kathodischen Stromausbeute von etwa 15% und ergibt festhaftende Niederschläge. Die angegebene Zusammensetzung muß nicht genau eingehalten werden, doch beeinträchtigt ein zu starkes Absinken des Säuregehaltes die Streufähigkeit des Bades. Um ein allzu rasches Ansteigen des Metallgehaltes infolge des beträchtlichen Unterschiedes zwischen anodischer und kathodischer Stromausbeute zu verhindern, empfiehlt es sich, mit einem Teil unlöslicher Anoden zu arbeiten.

J. HOEFER³⁾ empfiehlt, den zu vernickelnden rostfreien Stahl erst in konzentrierter Salzsäure zu beizen und dann in einem Bade zu vernickeln, welches z. B.

Chlornickel 75 g/l
Chlorammon 15 g/l
Borsäure 23 g/l

enthält. Nach dem gleichen Verfasser soll bereits eine Vorbehandlung in 12 n Salzsäure, die 15 g/l Eisenchlorid und 60 g/l Arsenoxyd enthält, die anschließende Vernicklung in jedem Bade ermöglichen, so daß nachfolgend auch verchromt werden kann.

Wolframstahl wird nach A. STEIN⁴⁾ vor der Vernicklung zweckmäßigerweise in einer Lösung von saurem Eisenchlorid und saurem Eisennitrat gebeizt.

¹⁾ Mitt. Forsch. Inst. Schwäb. Gmünd 12 (1938/9) S. 102.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 330/1.

³⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 20 (1933) (1) S. 22/6.

⁴⁾ Korrosion u. Metallsch. 8 (1932) S. 89/91.

10. Die Vernicklungspraxis im Ausland.

a) **Die Vernicklung in USA.** Im Jahre 1931 stellte O. P. WATTS¹⁾ eine umfangreiche Statistik über die Verbreitung von warmarbeitenden Schnellnickelbädern in den Vereinigten Staaten an, die auch heute noch Interesse besitzt.

Ein Vergleich der in USA. und in Europa angewendeten Vernicklungspraxis wurde auf breiter statistischer Grundlage im Jahre 1931 durchgeführt^{2) 3) 4)}.

In den Arbeiten werden auch Angaben über die verwendeten Nickelbäder und über die Arbeitsweise bei der Vernicklung von Zink und Aluminium gemacht.

Im Jahre 1937 machte G. B. HOGABOOM^{5) 6)} auf der ersten Internationalen Fachtagung für Galvanotechnik in London über die Vernicklungspraxis in USA. folgende Angaben:

Das WATTS-Nickelbad ist heute das amerikanische Standardbad für hohe Stromdichten und wird etwa wie folgt zusammengesetzt:

Nickelvitriol	250 g/l
Chlornickel	45 g/l
Borsäure	37 g/l.

Man arbeitet mit 5–6 A/dm² bei einer Temperatur von etwa 65–70°. Für die Vernicklung von Zink und Zinklegierungen wird hauptsächlich ein sulfathaltiges Bad verwendet; dieses Bad arbeitet jedoch nicht zuverlässig, wenn es mehr als 7,5 mg/l Zink enthält. Man zieht deshalb vor der Vernicklung eine Verkupferung im cyanidischen Bade vor. Von allen in USA. ausprobierten Glanznickelbädern gab das Nickel-Kobalt-Glanzbad die besten Resultate; es ist das einzige Glanznickelbad, welches vollständig (einschließlich des Glanzzusatzes) analysiert werden kann. Bemerkenswert ist, daß im Jahre 1937 in den Vereinigten Staaten und Kanada um 30% mehr vernickelt wurde als im Jahre 1936.

Im Jahre 1938 berichtete S. WERNICK⁷⁾ über die amerikanische Vernicklungspraxis auf Grund eigener Anschauung folgendes:

Kennzeichnend für die Vernicklungspraxis in Amerika ist, daß in den einzelnen Werken sehr verschieden gearbeitet wird, wobei man sich jeweils dem Verwendungszweck der Vernicklung anpaßt.

Die Vernicklung wird oft in einer Weise durchgeführt, die in Europa unbekannt ist, nämlich: Man führt die Vernicklung nicht in einem einzigen Bade zu Ende, sondern läßt die Ware durch eine Anzahl Nickelbäder (manchmal 9) laufen, wobei sie in jedem Bad nur 3–4 Minuten verweilt. Der Strom wird auf diese Weise periodisch unterbrochen, doch wird die Ware während dieser Unterbrechung nicht trocken.

Besonders große Bedeutung mißt man in USA. dem Grundmetall und seiner Vorbehandlung bei. Das zu behandelnde Material darf nur eine Zunderschicht von höchstens 0,06–0,12 mm besitzen. Die Entfernung des Zunders wird meist in heißer Schwefelsäure vorgenommen, zuweilen aber auch elektrolytisch. Das Schleifen wird in automatischen Poliermaschinen in 4 Gängen durchgeführt, wobei man manchmal für die Belegung der Schleifscheiben an Stelle von Leim Zement als Bindemittel verwendet.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 379/84.

²⁾ W. T. GRIFFITHS: Nickel Bull. 4 (1931) S. 349/60.

³⁾ W. T. GRIFFITHS: Metal Ind., Lond. 39 (1931) S. 443/6, 493/6, 543/6.

⁴⁾ W. T. GRIFFITHS: J. Electrodepositors' techn. Soc. 7 (1932) S. 51/70.

⁵⁾ R. SPRINGER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93.

⁶⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 13 (1937) Nr. 2.

⁷⁾ Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 343/6.

Kennzeichnend für die Vernicklung selbst sind folgende Merkmale:

1. Die Anwendung von Bädern mit niedriger p_H -Zahl.
2. Die Verwendung kohlenstoffhaltiger gegossener Anoden.
3. Das Fehlen des Einblasens von Luft.
4. Das Galvanisieren in einer Serie aufeinanderfolgender Nickelbäder.

Hierbei fällt die Verwendung „unbewegter“ Bäder besonders auf. Die Stromdichte beträgt 4–6 A/dm².

Ein Nachteil der Bäder mit niedriger p_H -Zahl ist die rasche Zerstörung der Anodensäcke; deshalb findet man in USA. Anodensäcke verhältnismäßig selten, woraus sich dann zwangsläufig das Arbeiten in unbewegten Bädern ergibt (in dieser Hinsicht können die in Deutschland erst in letzter Zeit entwickelten Anodensäcke aus Glaswolle besonders wertvoll sein). In USA. ist man gegenwärtig der Ansicht, daß depolarisierte Anoden mehr Schlamm an das Bad abgeben als gegossene kohlenstoffhaltige Anoden. Wohl bildet sich bei den letzteren ein dicker schwarzer Schlamm, doch ist dieser Schlamm zusammenhängend und verteilt sich nicht im Bade. Deshalb kann man diese Anoden überall ohne Umhüllung verwenden.

Die Glanzvernicklung wird heute in großem Maßstab durchgeführt, wobei man sich hauptsächlich der Bäder von HARSHAW, WEISBERG, MCGEAN und SCHLÖTTER bedient; die meisten dieser Bäder arbeiten in halb- oder vollautomatischen Anlagen.

Die Verchromung ist von der in Europa üblichen Praxis wenig verschieden. In vielen Betrieben wird die vernickelte und hochglanzpolierte Ware vor der Verchromung allerdings entfettet, wodurch die Chrombäder weniger leicht verunreinigt werden, da sie nicht noch zusätzlich als Entfettungsbad arbeiten müssen.

Die Vernicklung von Spritzguß in USA. Durch eine Umfrage bei 23 großen Vernicklungsanstalten wurden die heute angewendeten Arbeitsverfahren ermittelt¹⁾. Die Rundfrage ergab folgendes:

Polieren und Glänzen: Es wird angestrebt, die Polierarbeit vor der galvanischen Behandlung möglichst einzuschränken. Für das Polieren werden Filzscheiben von etwa 350 mm Durchmesser bei 2300 U/min verwendet.

Entfettung: 75% der befragten Werke verwenden Trichloräthylen. Eine nachträgliche Reinigung in einem alkalischen Bade wird von allen Werken benutzt.

Beizen: 43% der Werke benutzen eine Schwefelsäurebeize von 2–10 Volumprozent; 35% der Werke verwenden eine Salzsäurebeize ähnlicher Konzentration, während 17% mit 1–2proz. Flußsäure beizen.

Verkupferung: Der Kupfergehalt der verwendeten Bäder liegt im allgemeinen zwischen 11 und 22 g/l, am häufigsten bei 19 g/l. Der Gehalt an freiem Cyanid liegt zwischen 2 und 7,5 g/l, während der Rochellesalzgehalt sich zwischen 60 und 65 g/l bewegt. Von den meisten Werken wird ein geringer Carbonatgehalt von 15–30 g/l bei neu angesetzten Bädern vorgesehen. Im allgemeinen wird eine kathodische Stromausbeute von etwa 40% erreicht.

Vernicklung: Durch Versuche der New Jersey Zinc Co., New York über die Haltbarkeit von Glanznickelniederschlägen auf Zinkspritzguß wurde festgestellt, daß im allgemeinen kein Unterschied gegenüber normalen Vernicklungen gleicher Dicke besteht. Etwa 50% der befragten Werke vernickeln Zinkspritzgußteile ohne Zwischenverkupferung und verwenden das bekannte Natriumsulfatbad, welches

Nickelvitriol	75–150 g/l
Natriumsulfat	75–180 g/l
Chlorammon + Borsäure	15–30 g/l

¹⁾ E. A. ANDERSON: Metal Ind., Lond. 53 (1938) S. 111/3.

enthält. Der p_H -Wert dieses Bades liegt zwischen 4,8 und 6,2; bevorzugt wird 5,5. Die Badtemperaturen liegen bei 20–35°, die Stromdichte bei 1–3 A/dm².

Entchromung und Entnicklung: Zur Beseitigung alter Niederschläge werden die Teile anodisch in einer heißen alkalischen Lösung behandelt. Kombinierte Nickel-Kupfer-Niederschläge werden anodisch in 50–90proz. Schwefelsäure entfernt.

b) Die Vernicklungspraxis in Frankreich. Über die französische Vernicklungspraxis hat M. BALLAY auf der ersten Internationalen Fachtagung für Galvanotechnik in London folgendes berichtet¹⁾:

Viele Vernicklungsanstalten arbeiten auch heute noch in „langsamen“ Bädern bei Zimmertemperatur mit Stromdichten unter 0,6 A/dm². Die Bäder enthalten neben Nickelvitrinol Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und manchmal Magnesiumsulfat.

Die „halbschnellen“ Nickelbäder arbeiten mit Stromdichten von 2–4 A/dm² bei Temperaturen von 30–45°, wobei Luft eingeblasen oder die Ware bewegt wird. Das Nickelbad nach WATTS wird in veränderter Form unter Zugabe von Natriumsulfat angewendet. Dieser Zusatz gestattet, bei niederen p_H -Zahlen zu arbeiten, wodurch die Neigung zur Porenbildung verringert wird und glattere Niederschläge erhalten werden. Diese Verbesserung geht allerdings etwas auf Kosten der mechanischen Eigenschaften.

Die „Schnellvernicklung“ ist ein besonderes Kennzeichen der Galvanotechnik in Frankreich. Es werden in sehr kurzer Zeit starke, festhaftende Niederschläge abgeschieden, welche nicht nur das Grundmetall gut schützen, sondern auch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften haben. Man wendet hierbei Bäder mit hohem Nickelgehalt an, denen Spuren von Salpetersäure zur Verhütung der Porenbildung zugesetzt werden, arbeitet mit 10 A/dm² und erreicht eine Niederschlagsstärke von 25 μ in 15 Minuten. Solche Anlagen sind in Frankreich seit 1929 in Betrieb. Natürlich ist eine Stromdichte von 10 A/dm² nicht für alle Warenteile geeignet; bei profilierten Teilen wird man je nach Art des Gegenstandes mit 4–9 A/dm² arbeiten. Es erwies sich als notwendig, die Konstruktion der Wanderbäder diesen hohen Stromdichten anzupassen; ebenso mußten die Aufhängegestelle anders konstruiert werden. Die beschriebenen Schnellnickelbäder besitzen ein sehr kleines Volumen im Verhältnis zum durchgehenden Strom. In manchen Fällen beträgt die Strombelastung 0,7–1 A/l. Nachfolgende Tabelle gibt für einige Anlagen der Praxis ein Bild des Verhältnisses der Stromstärke zum Badinhalt:

Badart	durchschn. Stromdichte A/dm ²	Badinhalt l	Gesamtstromstärke A	Belastung A/l
schnell	5–10	480	450	0,94
„	5–10	1000	700	0,70
„	5–10	1980	500	0,25
„	5–10	3350	750	0,22
„	5–10	3440	800	0,23
„	5–10	4350	1000	0,23
halbschnell	2–3	1620	280	0,17
„	2–3	1150	250	0,21
„	3–4	—	—	0,25
langsam	0,5	2000	40	0,02
„	0,5	1800	70	0,038

¹⁾ Vgl. R. SPRINGER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93/6.

In Frankreich gibt es in Großbetrieben kaum ein Bad, welches bei einem p_H -Wert von weniger als 5,0 arbeitet. Die üblichen p_H -Werte liegen zwischen 5,5 und 7,0. Mit depolarisierten Nickelanoden hat man besonders in Schnellnickelbädern die besten Erfahrungen gemacht.

Glanzvernicklung: Das Persels-Glanznickelbad von WALDBERG ist in Frankreich seit 1904 bekannt. Man arbeitete früher mit 0,2–0,3 A/dm² und verwendete Kolloide als Glanzzusatz. Erst seit 1929 arbeitet das Bad bei 40–45° und einer p_H -Zahl von 7,0 mit 2–3 A/dm². Die Bäder werden durch Lufteinblasen bewegt und durch automatische Filterung gereinigt. Es wird wohl behauptet, daß Glanznickelniederschläge von 20–30 μ Stärke erhalten werden können, doch kommt man in der Praxis nicht über 10 μ . Nickelniederschläge aus Persels-Bädern haben die charakteristischen Eigenschaften von Metallüberzügen aus kolloidhaltigen Elektrolyten, z. B. Brüchigkeit. BALLAY selbst gelang es, durch Zusatz von Eiweiß Glanznickelniederschläge von 50 μ Stärke und Halbglanzniederschläge von einigen 100 μ Stärke zu erzeugen. Diese Bäder sind leicht zu handhaben und liefern bei p_H -Werten von 7,0 keine Nickelporen.

Starkvernicklung: Von der Fescol Society, London ist in der Nähe von Paris eine Zweigniederlassung gegründet worden, welche sich ähnlich wie das englische Hauptwerk mit der Abscheidung besonders starker Niederschläge befaßt.

Die Spezifikationen der Französischen Staatsbahnen haben die Entwicklung der Vernicklungspraxis in Frankreich stark beeinflußt. Im Jahre 1927 war man infolge schlechter Erfahrungen nahe daran, die Vernicklung überhaupt aufzugeben. Um die nötigen Standard-Spezifikationen zu schaffen, war es erforderlich, eine einfache Methode zur Prüfung der Niederschlagsstärke zu finden, die in jeder Anlage leicht angewendet werden konnte. Die MILLOTSche Tropfmethode entsprach dieser Anforderung und wurde deshalb für Prüfzwecke eingeführt¹⁾. Die Prüfungen werden an je 100 Stück der zu prüfenden Teile durchgeführt, wobei auf Schichtstärke und Haftfestigkeit untersucht wird.

c) Die Vernicklungspraxis in England. Die Vernicklungspraxis in England wurde von E. R. CANNING²⁾ beschrieben. In Schnellnickelbädern verwendet man Stromdichten von 2,2 A/dm² und darüber. Die Bäder werden auf 32–35° erwärmt und ständig filtriert, um Schwebeteilchen zu entfernen. Mit Rücksicht auf den Verlust an Streukraft ist man gegen die Anwendung allzu hoher Stromdichten. Der p_H -Wert der Nickelbäder liegt bei 5,6–5,8 und die Stromausbeute bei 96–97%. Niederschläge von 25 μ Stärke erhält man in 45 Minuten, wobei die Schichtstärke an den verschiedensten Stellen um höchstens 45%, schwankt. Für subtropische Länder verwendet man die Niederschlagsfolge Nickel-Kupfer-Nickel.

Auf der ersten Internationalen Fachtagung für Galvanotechnik in London machte E. J. DOBBS³⁾ über die Vernicklungspraxis in England noch folgende Angaben: Der Nickelgehalt von Schnellnickelbädern liegt gewöhnlich bei 50–55 g/l, der Borsäuregehalt bei 12–15 g/l und der Chlornickelgehalt bei 25–30 g/l. In automatischen Anlagen arbeitet man mit Stromdichten von 2,4 A/dm², wobei man folgende Arbeitsgänge einhält:

1. Kathodische Entfettung in einem heißen alkalischen Bad bei etwa 3 A/dm².
2. Kaltwasserspülung.
3. Anodisches Aufrauen mit Schwefelsäure von 50–60° Bé, 1 min (nur für Eisen und Stahl).
4. Spülung in bewegtem kaltem Wasser.

¹⁾ S. Kapitel „Prüfung von Niederschlägen“.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 371/7.

³⁾ Vgl. R. SPRINGER: Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93/6; Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 212; Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 305/7.

5. Spülung in bewegtem kaltem Wasser.
6. Vernicklung.
7. Kaltwasserspülung.
8. Heißwasserspülung.
9. Trockenofen.

In vielen Betrieben werden die Nickelbäder jede Nacht mit Hilfe von Filterpressen in höher stehende Vorratsbehälter gefiltert. Zinkspritzgußteile werden vor der Vernicklung meist cyanidisch verkupfert, um die Verunreinigungen der Nickelbäder mit Zink soweit als möglich zu vermeiden. Eine vollautomatische Anlage in England arbeitet mit 12000 Ampere und vernickelt über 1 Million Warenteile in 48 Stunden.

d) Die Vernicklungspraxis in der Sowjet-Union. Über die Vernicklungsmethoden in der Sowjet-Union ist bisher nicht viel bekannt geworden. Nach einem Bericht W. B. STODDARDS¹⁾, welcher einige Jahre in der Automobilfabrik Stalin als technischer Berater tätig war, werden korrosionsschützende Niederschläge in folgenden Schichtstärken erzeugt:

Kupfer 20 μ
Nickel 15 μ
Chrom 1 μ .

Es wird also stärker verkupfert und schwächer vernickelt als in den übrigen Ländern; trotzdem ist die Gesamtschichtstärke die gleiche wie bei Qualitätsvernicklungen in anderen Ländern. Die Glanzvernicklung konnte bisher in der Sowjet-Union noch keinen Eingang finden.

11. Kombinierte Niederschläge.

a) Nickel-Chrom-Niederschläge. Diese Kombination wird heute bei weitem am häufigsten verwendet und ist bereits in den Kapiteln über Verchromung und über die Vernicklung im Kraftfahrzeugbau besprochen worden. Chrom hat den großen Vorteil, unter außenatmosphärischen Einflüssen nicht anzulaufen, vermag aber in den dünnen Schichten, in denen es heute aufgetragen wird, keinen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Nickel schützt, in genügender Stärke aufgetragen, das Grundmetall gegen Korrosion, läuft aber an der Außenatmosphäre schon nach kurzer Zeit an. Die Kombination der beiden Metalle vereinigt auch ihre Vorteile, nämlich Korrosionsschutz und Anlaufbeständigkeit.

b) Kupfer-Nickel-Niederschläge. Statt einer einheitlichen Vernicklung kann man auch die Kombination Kupfer-Nickel verwenden, welche billiger ist, da man die gleiche Schichtstärke, auf die es beim Korrosionsschutz bekanntlich ankommt, unter Zuhilfenahme eines billigeren Metalls erreicht²⁾. Der Korrosionsschutz dieser kombinierten Schicht übertrifft die Schutzwirkung einer einheitlichen Nickelschicht gleicher Stärke, wenn der KupfERNiederschlag vor der Vernicklung poliert wird. In diesem Fall wird erst 15–20 Minuten cyanidisch und dann 1 Stunde sauer verkupfert; anschließend wird poliert und schließlich vernickelt. Beim Polieren tritt gleichsam ein Verschmieren und Zudecken der im Kupferüberzug noch vorhandenen Poren ein. Wenn man nachher noch einen starken Nickelniederschlag aufbringt, so wird eine solche Kombination einen besonderen Rostschutz gewährleisten. Ganz anders liegen die Verhältnisse aber, wenn der KupfERNiederschlag nicht poliert wird. In diesem Fall gewährleistet die kombinierte Schicht nicht den gleichen Rostschutz wie ein einheitlicher Nickelniederschlag gleicher Stärke.

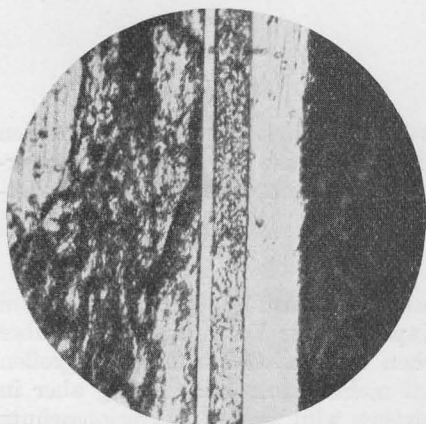
¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 500/2.

²⁾ C. T. THOMAS u. W. BLUM: Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 69/102; 52 (1927) S. 271/88.

Aus den amerikanischen Standardspezifikationen für galvanische Niederschläge geht hervor, daß ein Cu-Ni-Niederschlag, der die gleiche Rostsicherheit ergeben soll wie ein einheitlicher Nickelniederschlag, zu mindestens 50% aus Nickel bestehen muß. Nach einer ungeprüften Angabe sollen Nickelniederschläge auf Kupfer dichter sein als auf Nickel, weil der Wasserstoff an Kupfer eine größere Überspannung besitzt. In einem praktischen Fall wurden Autoradkappen aus Eisen wie folgt galvanisiert:

1. 20 Minuten cyanidisch verkupfern bei 0,3 A/dm².
2. 1 Stunde sauer verkupfern bei 1 A/dm².
3. Polieren.
4. 30 Minuten glanzvernickeln bei 1 A/dm².
5. 6 Minuten verchromen bei 10 A/dm².

Die Kappen wurden an der Luft den Witterungseinflüssen ausgesetzt und waren nach 4 Monaten auf der Außenfläche noch vollkommen rostfrei.



Fe Ni Cu Ni Einbettmetall
V = 525 ×
Abb. 401.

c) Nickel - Kupfer - Nickel - Niederschläge.

Diese Kombination ist zum erstenmal wohl von BAKER im Jahre 1924 empfohlen worden; ihre besondere Schutzwirkung wurde durch THOMAS und BLUM bewiesen. Einen Querschliff durch einen Nickel-Kupfer-Nickel-Niederschlag zeigt Abb. 401.

Ähnlich wie bei der Kombination Kupfer-Nickel sind Nickel-Kupfer-Nickel-Niederschläge erst dann wirklich wertvoll, wenn das Kupfer poliert wird. In richtiger Stärke aufgetragen ist diese Kombination sehr widerstandsfähig und wird besonders auf Warenteilen für subtropische und tropische Gebiete verwendet. Auch für die rostsichere Vernicklung von Eisendraht sind Nickel-Kupfer-Nickel-Niederschläge mit Vorteil angewendet worden.

d) Cadmium-Nickel-Niederschläge. Über

den Wert dieser Kombination gehen die Ansichten stark auseinander. Nach O. P. WATTS und P. L. DE VERTER¹⁾ wird der Rostschutzwert von Zink und Cadmium durch eine nachträgliche Vernicklung gemindert. Außerdem wird das Bad beim Vernickeln vercadmeter Teile langsam mit Cadmium verunreinigt.

Auf jeden Fall steht fest, daß die Haftfestigkeit von Cadmium-Nickel-Niederschlägen auf Eisen geringer ist, als die Haftfestigkeit jedes dieser Metalle für sich auf Eisen. Insbesondere können durch unvorsichtiges Polieren infolge örtlicher Erwärmung Blasen entstehen. Auf sandstrahlmattierte Teile soll der kombinierte Niederschlag gut haften.

Das Geheimnis eines brauchbaren Cadmium-Nickel-Niederschlages liegt in der richtigen Verteilung der Schichtstärken: Wenn man sorgfältig darauf achtet, daß der Nickelniederschlag an keiner Stelle stärker als 3 μ ist, so wird die mäßige Haftfestigkeit kaum nachteilig in Erscheinung treten. Ein Polieren ist zu vermeiden, weshalb man zweckmäßig Glanznickelbäder verwendet. Am besten hat sich Cadmium-Nickel bei Massenartikeln z. B. Nieten bewährt, welche in Trommeln oder Glocken galvanisiert wurden. Nach Berichten aus der Praxis sollen sich derartig

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 30 (1916) S. 145/58.

vernickelte Massenartikel bei wochenlangem Liegen in Wasser halten, ohne zu rosten und ohne daß ein Abblättern des Niederschlages eintritt. In einem praktischen Fall wurden Niete ca. 20 Minuten in der Trommel vercadmet und hierauf ca. 1 Stunde vernickelt. Da man sich gerade bei Massenartikeln aus Eisen und Stahl bemüht, einen billigen und trotzdem möglichst rostschtützenden Überzug vorzusehen, ist diese Galvanisierungsweise in vielen Fällen mit Vorteil anzuwenden. Beim Arbeiten wird man natürlich Wert darauf legen müssen, daß die vercadmeten Teile sehr sorgfältig gespült werden, bevor sie in das Nickelbad gelangen, da eine Verunreinigung des Nickelbades durch Cadmiumsalze harte und fleckig-glänzende Nickelüberzüge verursachen würde.

e) **Verschiedene Niederschlags-Kombinationen mit Nickel.** H. BEHNKE¹⁾ beschrieb ein Verfahren zur Herstellung von Versilberungen auf einer Nickelzwischen-schicht; die Nickelschicht wird in einem Glanznickelbad aufgebracht und dann in einem cyanidischen Nickel-Silberbad mit geringem Silbergehalt versilbert. Hierbei wird zunächst mit einer Spannung von 4–5 V gearbeitet, wobei eine Nickel-Silber-Legierung entsteht. Sodann wird die Spannung auf 1,5–2 V gesenkt, wodurch ein reiner Silberniederschlag abgeschieden wird. Die Nickelsilberschicht gibt einen sehr guten Übergang von der Vorvernicklung zu der endgültigen Versilberung.

E. E. HALLS²⁾ empfiehlt eine kurze Vernicklung von 2–5 Minuten vor der sauren Verzinkung, wodurch die Rostbeständigkeit und Haftfestigkeit des Zinkniederschlags erhöht werden soll; außerdem sehen Zinkniederschläge auf Nickel besser aus als auf Eisen.

Nach den Versuchen des Amerikaners K. KAUTZ³⁾ scheint die Vernicklung die beste Vorbehandlungsart für das Emaillieren zu sein. Das Verfahren ist verhältnismäßig billig und erfordert keine besonderen Betriebseinrichtungen. Das in geeigneter Weise vorbehandelte Material wird zunächst in 6proz. Schwefelsäure bei 71° 4 Minuten lang gebeizt und dann in eine kochende Lösung mit 30 g/l Nickelammonsulfat und 2 g/l Borsäure weitere 4 Minuten lang getaucht, wobei der p_H -Wert dieser Lösung 6,4 betragen soll. Die Haftfestigkeit der Emaille auf dieser dünnen Sudvernicklung ist bei den meisten Brennverfahren sehr gut.

f) **Patente.** A. P. 1991747 v. 19. 2. 1935 schützt G. B. HOGABOOM die Niederschlagskombination Mattnickel-Glanznickel-Chrom.

F. P. 715082 v. 10. 4. 1931 von HILLE & MÜLLER, Porschdorf schützt festhaftende Messingniederschläge auf Eisen durch Zwischenvernicklung.

E. P. 484909 v. 9. 11. 1936 schützt der Strip Tin Plate Co., Pittsburgh, Pa. die Herstellung von Glanzzinkniederschlägen auf einer Nickelzwischen-schicht.

DRP. 631534 v. 22. 6. 1936 schützt F. WAGNER und W. RADECKER die Zwischenvernicklung bei der Herstellung von Leichtdoublé.

12. Die Behandlung der Gegenstände nach der Vernicklung.

Das Spülen, Trocknen und Polieren vernickelter Teile wurde schon in früheren Kapiteln ausführlich behandelt.

Glanzvernickelte Gegenstände wird man manchmal nachglänzen. Rohvernickelte Waren ohne Glanz kann man zwecks Verbesserung des blanken Aussehens vor dem Trocknen mit einer Stahldrahtzirkularbürste (Drahtstärke etwa 0,15–0,2 mm) und Seifenwasser überkratzen und nach dem Trocknen mit einer Zirkularborstenbürste mit Schlammkreide oder Wienerkalkpulver putzen. Die Verwendung von

¹⁾ Oberflächentechn. 13 (1936) S. 183/4.

²⁾ Metallurgia 16 (1937) S. 9/11.

³⁾ J. Amer. ceram. Soc. 20 (1937) S. 288/95.

Messingbürsten ist zu vermeiden, weil Messing auf dem harten Nickel abfärbt und einen gelben Schein verursacht. Einen vollkommenen Glanz erzielt man durch dieses Bürsten nicht, da Nickel zu hart ist, um durch Bürsten in ähnlicher Weise gegläntzt werden zu können wie die weichen Metalle Zinn oder Cadmium.

Viele Praktiker, besonders Vernickler von Eisen- und Stahlwaren, pflegen die fertig vernickelten Waren noch mit Terpentin zu überziehen und behaupten, daß dieses Spuren von Harz hinterläßt als Schutz gegen das Anlaufen an der atmosphärischen Luft. Im allgemeinen genügt Anpinseln mit säurefreier Vaseline, Tauchen in eine Benzin-Wachs-Lösung oder Zaponieren, um die Vernicklung am Lager blank zu halten.

Zur Entgasung von Nickelniederschlägen ließ sich J. v. BOSSE¹⁾ ein Verfahren schützen, nach welchem wasserstoffhaltige elektrolytische Niederschläge durch Be-

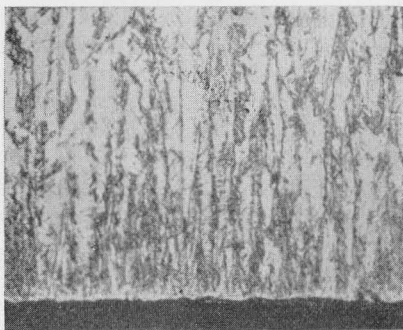


Abb. 402. Vor dem Glühen.

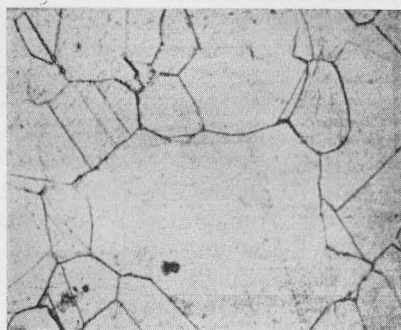


Abb. 403. Nach dem Glühen.

handlung mit hochgespanntem Wechselstrom im Vakuum entgast werden. Einen Teil des Gases kann man bereits durch Erwärmen auf 200–300° entfernen²⁾. Allerdings wollen E. SMITH und C. A. VELARDE festgestellt haben, daß hierbei Legierungsbildung eintritt³⁾. Ob es möglich ist, den Wasserstoff durch anodische Behandlung in Schwefelsäure von 66° Bé zu vertreiben, wie C. P. MADSEN⁴⁾ vorschlägt, erscheint mehr als zweifelhaft.

Zur thermischen Nachbehandlung von Nickelniederschlägen lieferte A. W. HOTHERSALL⁵⁾ einen interessanten Beitrag. Er stellte fest, daß die günstigste Verbesserung der Duktilität durch Glühen von Nickelniederschlägen aus einfachen alkali-freien Nickelsalzlösungen beobachtet wurde. Die Abb. 402 und 403 erläutern die günstige Wirkung der thermischen Nachbehandlung sinnfällig. Es wurde außerdem noch beobachtet, daß im WATTSSchen Nickelbad sowie in Nickelammonsulfatbädern die Duktilität durch thermische Nachbehandlung über einen weiten p_H -Bereich hin ansteigt, während dieses bei alkalimetallhaltigen Nickelbädern nur über einen engen p_H -Bereich hin der Fall ist. Die Wärmebehandlung galvanischer Niederschläge ist Gegenstand des E. P. 424 724 v. 12. 1. 1934 der Assoc. Appliances Ltd., London.

Schleierbildung auf polierten Nickelteilen: Untersuchungen haben gezeigt, daß der Film im Anfangszustand Nickelsulfat und Schwefelsäure enthält, im Endzustand aber basisches Nickelsulfat. Dünne Fettschichten verhindern den Vorgang, und zwar wirkt Wollfett besser als Vaseline. Der Vorgang wird zum Teil durch

¹⁾ DRP. 498 126 v. 8. 3. 1927.

²⁾ W. J. TRAVERS: A. P. 1256954 v. 19. 2. 1918.

³⁾ E. P. 356 443 v. 20. 8. 1930.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 39 (1921) S. 483/96.

⁵⁾ Metal Ind., Lond. 45 (1934) S. 109/12, S. 157/9.

das Vorhandensein in der Luft suspendierter Sulfate und teilweise durch die Gegenwart kleiner Mengen von Schwefeldioxyd verursacht, welche an der Metalloberfläche katalytisch oxydiert werden, wenn der kritische Feuchtigkeitsgehalt der Luft überschritten ist. Der Vorgang wird auch durch das Licht beeinflusst: die Schleierbildung ist viel schwächer, wenn Licht vollständig ausgeschlossen wird. Werden die polierten Nickelteile lange Zeit unbewegter Luft bei Zimmertemperatur ausgesetzt, so wird das Nickel in weitem Maße immun gegen Schleierbildung. Diese Immunisierung läßt sich aber nicht durch kurze Behandlung bei hoher Temperatur erreichen; sie ist wahrscheinlich durch Vergiftung der Nickeloberfläche mit negativen Katalysatoren hervorgerufen. Eine ähnliche immunisierende Wirkung konnte künstlich durch Spuren von Schwefelwasserstoff herbeigeführt werden¹⁾.

13. Kontaktvernicklung.

a) Vernicklung durch Kontakt oder Ansieden. F. STOLBA veröffentlichte bereits im Jahre 1876 in den Sitzungsberichten der Kgl. Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften folgende Methode der Kontaktvernicklung:

In einen blanken Kupferkessel bringt man eine konzentrierte Chlorzink-Lösung und das gleiche bis doppelte Volumen Wasser, erhitzt zum Sieden und setzt tropfenweise so viel reine Salzsäure zu, bis der durch die Verdünnung der Chlorzink-Lösung entstandene Niederschlag wieder gelöst ist; hierauf setzt man eine Messerspitze Zinkpulver zu und bewirkt dadurch eine Verzinkung des Kessels in wenigen Minuten. Nun bringt man so viel Nickelvitriol in den Kessel, daß die Flüssigkeit deutlich grün gefärbt erscheint, und legt die zu vernickelnden Gegenstände mit kleinen Zinkblechschnitzeln oder Zinkdrahtstücken derart ein, daß viele Berührungspunkte zwischen Ware und Kontaktmetall vorhanden sind; hierauf setzt man das Kochen weiter fort. Bei richtigem Verlauf des Vorgangs sind die Gegenstände nach 15 Minuten allseitig vernickelt; ist dies nicht der Fall, so muß man das Kochen fortsetzen, gegebenenfalls neue Zinkstückchen oder, wenn die Lösung nicht genügend grün erscheint, Nickelvitriol zusetzen. Bei diesem Prozeß ist verschiedenes zu beachten. Die Metallteile müssen sauber entfettet sein, weil sich sonst kein Nickel ansetzt. Die Lösung darf beim Kochen weder durch Ausscheidung von basischem Zinksalz getrübt, noch durch freie Salzsäure zu sauer werden, weil sonst die Vernicklung schwärzlich wird. Eine eintretende Trübung muß sofort durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure, eine zu große Acidität durch vorsichtigen Zusatz einer Sodalösung beseitigt werden.

Die vernickelten Gegenstände werden sorgfältig gespült, getrocknet und mit Schlammkreide geputzt.

A. DARLEY empfiehlt zur Kontaktvernicklung folgende Badzusammensetzung:

Chlornickel	13,5 g/l
Natriumphosphat . . .	235 g/l
Chlorammonium . . .	20 g/l
Natriumcarbonat . . .	8,5 g/l
Ammoniumcarbonat . .	8,5 g/l.

Hierbei bewirkt das Natriumphosphat die Bildung glänzender Nickelniederschläge, während die Carbonate des Natriums und Ammoniums das Kontaktmetall angreifen; das Chlorammonium verbessert die Leitfähigkeit der Lösung. Die Praxis hat dieses Rezept vereinfacht und folgendes Bad zur Kontaktvernicklung von Teilen aus Messing oder Kupfer entwickelt:

Nickelammonsulfat . .	20 g/l
Chlorzink	10 g/l.

¹⁾ U: Anz. Bergw. 55 (1933) Heft 8. S. 7.

In dieser Lösung werden die zu vernickelnden Teile 15 Minuten lang unter Zusatz von Zinkgranalien gekocht.

Alle nach dem Kontakt- oder Ansiedeverfahren erzeugten Niederschläge können naturgemäß keinen Anspruch auf Haltbarkeit haben; jede Nachpolierung ist ausgeschlossen, da selbst ein leichtes Trommeln mit Kalkpulver und Tuchabfällen die Vernicklung abreibt. Wenn die Vernicklung einmal mißlungen ist, so kann man die Teile nach vorherigem Blanktrommeln wieder neu vernickeln und muß dann sorgfältig darauf achten, daß sie sofort einwandfrei das Bad verlassen, da eine nachträgliche Verschönerung ausgeschlossen ist. Über Kontaktvernicklung von Zink und Aluminium durch Tauchen in organische Nickelsalzlösungen berichtete H. FORESTIER¹⁾.

b) Die Bürsten-Vernicklung, die von der Portable Plating and Equipment Co.²⁾ in Chicago entwickelt wurde, ist im Prinzip mit den Tauchverfahren vergleichbar mit dem Unterschied, daß das Bad mit einer besonderen Bürste und Anode aufgetragen wird. Das Niederschlagen des Metalls erfolgt nur an jenen Stellen, die von der Bürste bestrichen werden; je länger das Bestreichen erfolgt, um so dicker wird auch die Metallschicht.

14. Das Arbeiten mit unlöslichen Anoden.

a) Das Vernickeln mit unlöslichen Anoden bei Verwendung flüssigkeitsdurchlässiger Anodenbehälter. Prinzip: Die an der Anode entstehende freie Schwefelsäure wird in der Hauptsache schon im Anodenbehälter neutralisiert. Die Badflüssigkeit wird nicht mit Carbonatschlamm verunreinigt, denn dieser wird in den Anodenkästen zurückgehalten. Das an der Ware abgeschiedene Nickel wird dem Elektrolyten durch Bildung von Nickelvitrinol im Anodenbehälter wieder zugeführt.

Arbeitsweise: An Stelle löslicher Anoden werden unlösliche Anoden (am besten Hartbleianoden) in schmalen, der Anodenform angepaßten, flüssigkeitsdurchlässigen Behältern in das Bad eingehängt. Die gleichzeitige Verwendung von löslichen und unlöslichen Anoden in demselben Bad ist nicht zu empfehlen. In regelmäßigen Zeitabständen wird in die Anodenbehälter basisches Nickelsalz bzw. feuchtes Nickelcarbonat eingefüllt. Für je 100 Amperestunden durchgegangenen Stromes muß man 0,9 kg feuchtes Nickelcarbonat von etwa 12% Nickelgehalt zusetzen.

Das feuchte Nickelcarbonat bzw. die basischen Nickelsalze können ohne Auflösung oder Aufschlammung direkt in den Anodenbehälter eingefüllt werden. Das Einblasen von Luft ist nicht erforderlich.

Als Anodenbehälter dienen perforierte Kästen aus Celluloid, Holz oder irgendeinem anderen Material, welches sich gegen Nickelbäder indifferent verhält. Diese Kästen werden innen mit ausgekochtem Nesseltuch bespannt, um eine Verunreinigung des Bades durch basischen Nickelsalzschlamm zu vermeiden. Poröse Tonzellen vergrößern den Badwiderstand und sind deshalb weniger zu empfehlen. Die Arbeitsweise ist im großen und ganzen die gleiche wie bei Verwendung löslicher Nickelanoden. Lediglich die Badspannung muß um ca. 2 V höher gewählt werden.

Vorteile dieser Methode:

- a) Die Badflüssigkeit bleibt schlammfrei,
- b) das Einblasen von Luft ist nicht nötig,
- c) der Säuregrad bleibt konstant.

¹⁾ Chim. et Ind. 31 (1934) S. 592/4.

²⁾ U: Iron Age 143 (1939) S. 39.

Nachteile dieser Methode:

- a) Geruchsbelästigung durch Entwicklung von Chlorgas an den Anoden (evtl. Absaugung erforderlich),
- b) die Erhöhung des Badwiderstandes (höhere Spannung erforderlich).

b) **LPW-Aufnicklungsverfahren** (zur periodischen Aufnicklung abgearbeiteter Nickelanoden in gesonderten Aufnicklungsbehältern, wobei letztere mit unlöslichen Anoden arbeiten).

Die Nachteile des Vernickelns mit unlöslichen Anoden bei direkter oder indirekter Verstärkung des Elektrolyten durch basische Nickelsalze bzw. Nickelcarbonat werden ausgeschaltet, wenn man nach dem LPW-Aufnicklungsverfahren arbeitet.

Prinzip: Das Metall, welches in den Nickelbädern anodisch in Lösung geht, wird in einem besonderen Anodenaufnicklungsbad, welches mit unlöslichen Anoden und basischem Nickelsalz arbeitet, in regelmäßigen Zeitabständen wieder auf die Anoden niedergeschlagen.

Als Träger dieser Nickelschicht können neben normalen Nickelanoden auch Hartbleianoden verwendet werden, besonders dann, wenn sich die vorhandenen Nickelanoden infolge zu starker Abnutzung nicht mehr zum Aufnickeln eignen.

Arbeitsweise: Die Arbeitsweise im Nickelbad selbst bleibt unverändert, weil auch weiterhin mit löslichen Anoden gearbeitet wird. Im Anodenaufnicklungsbad wird ein Spezialelektrolyt (LPW-Aufnicklungsbad) verwendet.

In diesem Bade wird also mit unlöslichen Anoden unter Verstärkung des Elektrolyten mit basischem Nickelsalz gearbeitet. Das Aufnicklungsbad kann meistens wesentlich kleiner sein als das normale Nickelbad, weil hier mit 2 A/dm^2 Stromdichte gearbeitet wird, und weil man je nach Kapazität der verfügbaren Stromquellen über Nacht (16 Stunden) oder sogar Tag und Nacht (24 Stunden) arbeiten kann. Bei 24stündigem Betrieb z. B. braucht das Aufnicklungsbad nur $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{10}$ so groß zu sein wie das normale Nickelbad.

Vorteile dieser Methode:

- a) Einwandfreies Vernickeln wie bisher, weil für den Vernicklungsprozeß stets lösliche Anoden in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.
- b) Stets sauberer Vernicklungs-Elektrolyt ohne Filtration, da sich die aufgenickelten Schichten praktisch ohne Bildung von Anodenschlamm auflösen.
- c) Keine Geruchsbelästigung durch Chlorgasbildung.

Nachteile dieser Methode:

- a) Aufstellung eines besonderen Badbehälters für die Anodenaufnicklung erforderlich (die Neuanschaffung von Stromquellen dürfte nur in den seltensten Fällen nötig sein).
- b) Höhere Kosten durch doppelten Stromverbrauch.

Dieses Verfahren eignet sich besonders für große Nickelbäder.

Beim Arbeiten mit unlöslichen Anoden hat die Reinheit des verwendeten Nickelcarbonats dieselbe Bedeutung wie die Reinheit des Anodenmaterials beim Arbeiten mit löslichen Anoden. Nach E. E. HALLS¹⁾ soll Nickelcarbonat, das für Nickelbäder Verwendung findet, u. a. folgende Forderungen erfüllen:

1. Das Nickelcarbonat soll in verdünnter Schwefelsäure vollständig löslich sein.
2. Ein wäßriger Auszug des Carbonats darf keine anderen Nickelsalze enthalten und muß neutral reagieren.

¹⁾ Machinist 80 (1936) S. 518.

3. Der Gehalt an Schwermetallen (Eisen, Kupfer, Blei, Zink) darf höchstens 0,01% betragen.
4. Der Gehalt an löslichen Alkalisalzen (Sulfaten und Chloriden) darf 6% nicht überschreiten.

VII. Die Schwarzvernicklung.

1. Allgemeines.

Im Kapitel über die Verunreinigungen in Nickelbädern wurde bereits erwähnt, daß schon geringe Zinkmengen im Bade die Bildung schwarzstreifiger bzw. ganz schwarzer Niederschläge verursachen. Diese besondere Wirkung des Zinks bildet die Grundlage für die in der Praxis oft angewendeten Schwarznickelbäder. Zur weiteren Vertiefung des schwarzen Farbtons wird solchen Bädern noch Ammoniumrhodanid zugesetzt. Der schwarze Überzug besteht vorwiegend aus Nickelsulfid (NiS). Ähnlich wie Zink wirken auch Zusätze von glyzyrrhizinsaurem Ammonium.

2. Rezepte für Schwarznickelbäder.

Der Hauptbestandteil der Schwarznickelbäder ist Nickelammonsulfat. Daß Nickelniederschläge schwarz werden können, beobachtete man zuerst, als man einem normalen Bade eine kleine Menge von glyzyrrhizinsaurem Ammon zusetzte, und zwar besonders bei einem Gemisch von gleichen Teilen Nickelammonsulfat und Nickelsulfat.

Ein Rezept gibt an:

Nickelammonsulfat	100 g/l
Nickelsulfat	100 g/l
glyzyrrhizinsaures Ammonium	5 g/l
Dichte	12° Bé
Badspannung	2 V.

Das Bad soll neutral sein, weil schon schwach saure Reaktion einen helleren Ton oder Streifenbildung verursacht; letztere entsteht auch durch starke Ströme, weshalb auf genaue Einhaltung der Arbeitsstromdichte zu achten ist. Eine andere vielfach angewendete Badzusammensetzung ist folgende:

Nickelammonsulfat	80 g/l
Rhodanammonium	20 g/l
arsenige Säure	15 g/l
Zinkvitriol	10 g/l.

Die Badtemperatur kann vorteilhaft bis auf 35° erhöht werden. Das Bad wird bei der notwendigen Benutzung unlöslicher Kohleanoden sauer und muß durch Zugabe von Soda oder einem Gemisch von Soda und Nickelcarbonat neutralisiert werden. Am besten setzt man solche Neutralisationsgemische in Breiform dem Bade zu.

Jeder Schwarznickelniederschlag durchläuft bei seiner Bildung verschiedene Farben. Es bilden sich zunächst rötliche, dann bläuliche Schichten, welche in eine Irisfärbung übergehen und erst nach einiger Zeit schwarz werden. Ein einfaches Rezept für gewöhnliche Schwarzvernicklung lautet:

Nickelammonsulfat	50 g/l
Ammonrhodanid	10 g/l
Zinkvitriol	6 g/l.

ROSELEUR empfiehlt folgendes Bad, das wohl keine schwarze, aber eine dunkle glänzende Vernicklung liefert:

Nickelvitriol	20 g/l
Ammoniakalaun	20 g/l
pyrophosphorsaures Natron	150 g/l
Cyankalium	7 g/l.

Dieses Bad arbeitet mit gegossenen Reinnickelanoden und soll alkalisch reagieren; man kann damit auch bei zweistündiger Einhängzeit eine glänzende, dunkle Vernicklung erzielen.

Gearbeitet wird in diesem Bade mit einer Stromdichte von 0,4 A/dm² bei 3,5 V Badspannung.

A. CLASSEN ließ sich durch die DRP. 183 972 v. 3. 2. 1905 und 201 663 v. 6. 8. 1907 ein Bad für schwarze Nickelniederschläge gemäß nachstehender Zusammensetzung schützen:

Nickelsulfat	200 g/l
Glaubersalz	40 g/l
Nickelchlorür	10 g/l
Borsäure	5 g/l
Süßholzwurzelextrakt . .	50 g/l.

A. CLASSEN schreibt vor, die Elektrolyse bei 3,5 V zu beginnen und den Strom bis auf 0,25 V abzuschwächen; es wird $\frac{1}{2}$ Stunde vernickelt. Bei Anwendung von Nickelanoden konnten aus diesem Bade gute dunkle Niederschläge erhalten werden.

Zweckmäßig scheidet man Schwarznickel-Niederschläge auf Zink oder verzinkten Metallen ab, da auf Zinkgrund ein besonders tiefes Schwarz erhalten werden kann. Betont muß werden, daß Schwarznickel-Niederschläge niemals ein Rostschutz sein können.

Um den Ton noch intensiver und dunkler zu machen, kann man Schwarznickelniederschläge nach dem Polieren in eine Beize von

Eisenchlorid	80 g/l
Salzsäure	5 g/l

kurze Zeit eintauchen und nach gutem Spülen und Trocknen zaponieren.

Schwarznickelniederschläge kann man sowohl in der Trommel, als auch in der Glocke erhalten. Das Ergebnis befriedigt allerdings bei direkter Schwarzvernicklung wenig, während auf vorverzinkten Teilen brauchbare Resultate erhalten werden.

O. SIZELOVE empfiehlt folgendes Rezept:

Nickelammonsulfat . . .	60 g/l,
Natriumrhodanid . . .	17 g/l,
Zinkvitriol	7,5 g/l,
pH	5,6
Spannung	1 V.

Über die Herstellung von starken Schwarznickelüberzügen mit hohem Verschleißwiderstand berichtet J. L. DOWNES¹⁾ und gibt folgende Badzusammensetzung an:

Nickelvitriol	75 g/l
Nickelammonsulfat . . .	45 g/l
Zinksulfat	38 g/l
Natriumrhodanid	15 g/l
Spannung	1,5–2 V
Stromdichte	0,12 A/dm ²
pH	6,6–6,8.

¹⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22 (1935) S. 17/22.

Als Anoden kommen unlösliche Anoden aus harter Kohle zur Verwendung. Die Kathoden werden mit einer Geschwindigkeit von 0,5–0,6 m/min bewegt.

Für die Schwarzvernicklung von Geschützrohren wird ein Nickelbad folgender Zusammensetzung empfohlen¹⁾:

Nickelammonsulfat . . .	60 g/l
Natriumrhodanid . . .	16 g/l
Zinkvitriol	8 g/l
Temperatur	ca. 20°
Spannung	0,5–0,72 V
Einhängezeit	20–30 min.

Vor der Schwarzvernicklung wird poliert, entfettet und in einem gewöhnlichen Nickelbad kurz vernickelt. Nach der Schwarzvernicklung ist das Werkstück zu trocknen und mit Paraffinöl einzureiben.

VIII. Nickellegierungen.

1. Nickel-Kobalt-Legierungen.

Legierungsniederschläge aus Nickel-Kobalt wurden zum erstenmal im Jahre 1871 von NAGEL und dann später während des Weltkrieges abgeschieden, als man in Nickelbädern die Nickelanoden durch Kobaltanoden ersetzte. Diese Tatsache beweist schon, daß die üblichen Nickelbadzusammensetzungen zur Abscheidung der Legierung ohne weiteres geeignet sind, wobei sich allerdings stets mehr Kobalt abscheidet, als dem prozentischen Anteil im Bade entspricht. Der Vorteil elektrolytisch abgeschiedener Nickel-Kobaltlegierungen liegt darin, daß sie härter und korrosionsbeständiger als Nickel sind²⁾. Ihr Nachteil ist, daß sie an der Luft verhältnismäßig rasch anlaufen und eine dunkle, fast schwarze Farbe annehmen. Sehr harte Niederschläge von Kobalt-Nickellegierungen soll man aus einem Bade erhalten, welches im Versuchslaboratorium der Brass World³⁾ entwickelt wurde. Das Bad besteht aus 70 Teilen Nickelvitriol, 30 Teilen Kobaltsulfat und den zur Bildung der Doppelsalze erforderlichen Mengen von Ammoniumsulfat und wird in einer Konzentration von 6° Bé angesetzt; es wird mit Borsäure angesäuert.

In letzter Zeit ist die Abscheidung dieser Legierung als Grundlage für verschiedene Glanznickelbäder wieder interessant und bedeutungsvoll geworden. GLASSTONE und SPEAKMAN²⁾ stellten bei ihren Versuchen mit Nickel-Kobalt-Bädern folgendes fest:

- a) Die p_H -Zahl des Bades ist ohne Einfluß auf das Abscheidungsverhältnis der beiden Metalle Kobalt und Nickel.
- b) Mit steigender Temperatur nimmt der Kobaltgehalt der abgeschiedenen Legierungen bei niedriger Stromdichte ab.
- c) Mit steigender Stromdichte nimmt der Kobaltgehalt des Niederschlages schnell zu und erreicht einen Höchstwert.

C. B. F. YOUNG und N. A. GOULD⁴⁾ haben gefunden, daß man aus Sulfatlösungen silberweiße, gut aussehende Legierungsniederschläge von Kobalt-Nickel erhalten kann und empfehlen ein Bad aus

Nickelsulfat	196 g/l
Kobaltsulfat	35 g/l
Kochsalz	15 g/l
Borsäure	25 g/l.

¹⁾ Platers' Guide 30 (1934) S. 20; nach Nickel-Ber. (1934) S. 106.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 26 (1930) S. 565/74; 27 (1931) S. 29/35.

³⁾ Brass World (1909) S. 208; nach O. P. WATTS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 99/152.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 541/4.

Dieses Bad, welches die Metalle Nickel und Kobalt im Verhältnis 6:1 enthält, soll bei 20° und einem p_H -Wert von 5,5–5,8 verwendet werden. Die Stromdichte kann 1–3 A/dm² betragen. Der Elektrolyt arbeitet mit und ohne Badbewegung. Es können Niederschläge jeder gewünschten Zusammensetzung erhalten werden. Das Bad ist einfach zu handhaben, doch muß es, wie alle Legierungsbäder, in regelmäßigen Zeitabständen analysiert und auf die Originalzusammensetzung eingestellt werden. In diesem Bad verhält sich Kobalt edler als Nickel, im Widerspruch zur Spannungsreihe, nach welcher das Nickel edler ist. Bei den Versuchen, die mit einer rotierenden Kathode durchgeführt wurden, stellten YOUNG und GOULD¹⁾ noch folgendes fest:

1. Der Kobaltgehalt der abgeschiedenen Legierung ist der Drehzahl der Kathode proportional.
2. Eine Verringerung der Stromdichte erniedrigt den Nickelgehalt des Niederschlages.
3. Der p_H -Wert des Bades übt einen sehr beträchtlichen Einfluß auf die Legierung aus, und zwar nimmt der Kobaltgehalt bei Erhöhung des p_H -Wertes zu. Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen anderer Forscher überein, nicht aber mit der Feststellung GLASSTONES und SPEAKMANS.
4. Steigende Temperatur erhöht den Kobaltgehalt im Niederschlag.
5. Geringer Zusatz von Gelatine (0,05 g/l) erzeugt glänzende Niederschläge und eine sehr saubere Oberfläche; die Zusammensetzung wird dadurch nicht merklich beeinflusst. Ein Gelatinezusatz von ca. 0,1 g/l verdirbt das Bad und erzeugt unansehnliche schlechthafende Niederschläge.
6. Ein Bad mit einem Nickel-Kobalt-Verhältnis von 6:1 und entsprechenden Gehalten an Kochsalz und Borsäure ermöglicht die Herstellung von Legierungsniederschlägen jeder gewünschten Zusammensetzung, wenn die p_H -Werte zwischen 5,5 und 5,8 bei 20° und die Stromdichten zwischen 1,08 und 3,24 A/dm² liegen.

Nach den Feststellungen von C. G. FINK und K. H. LAH²⁾ steigt der Kobaltgehalt im Niederschlag durch Erhöhung der Temperatur, der Stromdichte und der p_H -Zahl.

C. J. BROCKMAN und J. B. NOWLEN³⁾ gelang es, aus Bädern mit Nickelchlorid, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Zusätzen von Triäthanolamin Nickelkobaltlegierungen mit Gehalten von 25–80% Kobalt niederzuschlagen. Bei den Versuchen betrug die Stromdichte 3,4–15,5 A/dm² und die Badtemperatur etwa 23°. Die erzeugten Legierungsniederschläge besaßen gegen Laboratoriumsdämpfe eine höhere Korrosionsbeständigkeit als Kobalt oder Nickel allein. Zur Erzeugung der erforderlichen Badalkalität besitzt Triäthanolamin besonders günstige Eigenschaften. Seine Verdampfung ist außerordentlich gering; bei Stromdurchgang zersetzt es sich nur sehr langsam, beeinflusst die Anodenlöslichkeit wenig und ermöglicht die Herstellung einer Alkalität bis zu einem p_H -Wert von etwa 9,0.

2. Nickel-Eisen-Legierungen.

Diese Legierungen kennt jeder Galvanotechniker von der unangenehmen Seite her, da alle Nickelbäder, in denen Eisen oder Stahl vernickelt wird, nach längerer Gebrauchszeit einen gewissen Eisengehalt besitzen; da sich Eisen aus schwefelsaurer Lösung leichter als Nickel abscheidet, werden die Nickelniederschläge aus eisenhaltigen Bädern leicht eisenhaltig.

Mit dem Eisen werden unter normalen Arbeitsbedingungen gewöhnlich auch große Mengen von Wasserstoff abgeschieden; diese Legierung von Nickel mit Eisen und Wasserstoff ist sehr spröde; solcher Art vernickelte Gegenstände lassen

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 585/97.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 373/85.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 553/6.

sich nicht biegen oder falzen, ohne daß der Niederschlag abplatzt. Dicke Niederschläge aus Nickel-Eisen-Legierungen herzustellen, ist ohne weiteres möglich, doch macht die Einhaltung eines bestimmten Legierungsverhältnisses insofern Schwierigkeiten, als sich zuerst stets eisenreichere Niederschläge abscheiden, während die anderen Schichten eisenarm werden, auch wenn man die Stromdichte konstant hält und das Bad rührt.

Eingehende Untersuchungen über die Bildung von Eisen-Nickel-Legierungen durch Elektrolyse wäßriger Salzlösungen führte TOEPFER durch. Auch FOERSTER und seine Schüler haben in dieser Richtung gearbeitet. Schließlich verdienen die Arbeiten KREMANNs in Verbindung mit C. TH. SUCHY und R. MAAS erwähnt zu werden. Alle diese Forscher stellten fest, daß aus Lösungen, in denen beide Salze als Sulfate enthalten sind, die gemeinsame Abscheidung der beiden Metalle möglich ist. In jedem Fall aber liegt der Eisengehalt der abgeschiedenen Legierung höher, als dem prozentischen Gehalt in der Lösung entspricht, obwohl das Nickel in schwefelsaurer Lösung edler als Eisen ist. Durch die Annahme einer Überspannung des Nickels läßt sich diese Erscheinung erklären, ebenso auch die Tatsache, daß bei erhöhter Badtemperatur der Nickelgehalt des Niederschlages zunimmt. Durch die Erhöhung der Temperatur scheinen die Reaktionswiderstände der Nickelabscheidung gegenüber der Abscheidung des Eisens in starkem Maße verringert zu werden.

Von bedeutendem Einfluß auf die Legierungszusammensetzung ist die Acidität. KREMANN gelang es, bei Verwendung von Kathoden aus Kohle unter Einhaltung einer Stromdichte von $1,0 \text{ A/dm}^2$ Niederschläge einer Eisen-Nickel-Legierung von 4–5 mm Dicke abzuscheiden, während bei Verwendung metallischer Kathoden die Niederschläge stets abblättern.

Verfasser erhielt aus einem Bade der Zusammensetzung

Nickelvitriol	250 g/l
Eisenvitriol	45 g/l
Magnesiumsulfat	80 g/l

Nickelniederschläge, welche etwa 10% Eisen enthielten. Der Elektrolyt wird dabei am besten auf 70° erwärmt, während man die Stromdichte bei $1\text{--}1,5 \text{ A/dm}^2$ hält. Durch Steigerung der Temperatur auf 90° und darüber kann man Niederschläge bedeutender Stärke erhalten, doch sind diese so hart, daß ein Überziehen größerer Flächen nicht möglich ist, ohne daß der Niederschlag abplatzt. Nur auf runden Gegenständen hält der Überzug selbst bei Schichtstärken von über 1 mm. Praktischen Wert haben Legierungen von Eisen mit Nickel bisher nicht gehabt, da sie sich mit dem bekannten Nickelstahl in keiner Weise vergleichen lassen. Durch intensive Erhitzung geht die anfängliche Härte verloren; nach dem Glühen zeigen die Niederschläge nur noch etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Härte.

E. RAUB und E. WALTER¹⁾ stellten fest, daß eisenhaltige Nickelniederschläge weniger gegen Rost schützen als reine Nickelniederschläge; nur auf Kupferunterlage bewähren sie sich besser. Die Polarisierung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an den Legierungen des Nickels mit Eisen und Kobalt in alkalischen Lösungen untersuchten G. GRUBE und U. CROATO²⁾. Sie fanden, daß die Stromdichtepotentialkurven an den Legierungen zwischen jenen, die an den reinen Komponenten gemessen wurden, liegen. Als Elektrolyt diente 6 n KOH. Das Kathodenpotential steigt bei Nickel-Eisen-Legierungen mit dem Eisengehalt und bei Nickel-Kobalt-Legierungen mit dem Kobaltgehalt. In einer früheren Arbeit³⁾ wurde bereits

¹⁾ Mitt. Forsch. Inst. Schwäb. Gmünd 9 (1935/6) S. 17/21.

²⁾ Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 815/20.

³⁾ G. GRUBE u. W. GAUPP: Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 290/6.

die Polarisierung der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung an den Legierungen des Nickels mit Eisen und Kobalt in alkalischen Lösungen besprochen. L. E. STOUT und J. CAROL¹⁾ studierten die elektrolytische Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen aus Cyanidlösungen, wobei sie feststellten, daß der Nickelgehalt des Niederschlages mit steigender Stromdichte wächst. Bei hohen Stromdichten nimmt außerdem der Nickelgehalt mit steigender Temperatur zu.

Über die elektrolytische Abscheidung und Auflösung von Eisenlegierungen berichteten F. MARSCHAK, D. STEPANOW und L. LEWIUS²⁾. Bezüglich des Nickelanteils im Bade und im Niederschlag fanden F. MARSCHAK, D. STEPANOW und C. BELJAKOWA³⁾ folgende Zahlen:

% Nickel im Bade	% Nickel im Niederschlag
36	15,7
52	24,1
87	64,4
93	80,4

Über die elektrolytische Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen haben auch GLASSTONE und SPEAKMAN⁴⁾ gearbeitet.

3. Nickel-Kupfer-Legierungen.

Ähnlich wie sich aus einem Gemisch von Kupfer- und Zinksalzen in cyanidischer Lösung Messing abscheiden läßt, gelingt es auch, aus einer Lösung von Cyankupferkalium und Cyannickelkalium eine Legierung dieser Metalle elektrolytisch niederzuschlagen. Allerdings sind hierbei Stromdichten von mindestens 20 A/dm² erforderlich. Bei Stromdichten von 1 A/dm² und 50° Badtemperatur enthält der Niederschlag selbst aus nickelreichen Bädern mindestens 99% Kupfer. Praktische Bedeutung haben diese Legierungen bisher noch nicht erlangt; sie sind wesentlich härter als reine Nickelniederschläge aus Sulfatlösungen und haften schlechter auf Eisen. Für gewisse Zwecke, wo es auf eine besonders gute Streufähigkeit ankommt, dürften solche Bäder, wenn man den Anteil des Nickels in der Legierung erhöht, Bedeutung haben.

Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Nickel-Legierungen wurde von H. D. HINELINE und W. B. COOLEY⁵⁾ untersucht. Die Verfasser arbeiteten in Bädern, welche 50–150 g/l der beiden Cyanide enthielten. Es wurden Niederschläge von rot bis weiß erhalten. Eine zufriedenstellende Auflösung der Anoden wurde bei Zusätzen von 5–40 g/l Kaliumchlorid erreicht. Es empfiehlt sich, bei einer Temperatur von 18° und Stromdichten von 25 A/dm² zu arbeiten. Die auftretende starke Wasserstoffentwicklung wirkt reinigend auf die zu galvanisierende Metalloberfläche. Der abgeschiedene Niederschlag ist außerordentlich duktil. Sulfate, Nitrate und Ammoniumsalze beeinflussen die Arbeitsweise des Bades ungünstig. Ebenso wirkt sich ein Überschuß von Cyankalium nachteilig aus.

Auch L. E. STOUT, O. G. BURCH und A. S. LANGSDORF⁶⁾ befaßten sich mit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer-Nickel-Legierungen, wobei sich folgendes ergab: Legierungen von Nickel-Kupfer können aus Bädern abgeschieden werden, welche die beiden Metalle in Form ihrer cyanidischen Komplexsalze enthalten. Das

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 357/72.

²⁾ Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 596/7.

³⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 341/4.

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 28 (1932) S. 733/40.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 61/8.

⁶⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 113/29.

Verhältnis der Metalle im Niederschlag hängt vom Metallverhältnis im Bade, von der Stromdichte und von der Temperatur ab. Eine Erhöhung des Kupfergehaltes im Bade erhöht auch den Kupfergehalt im Niederschlag, wenn auch in geringerem Ausmaß. Das Verhältnis von Kupfer zu Nickel im Niederschlag steigt mit der Temperatur linear. Niedrige kathodische Stromdichten begünstigen die Abscheidung kupferreicher Legierungen. Bäder mit niedrigem Cyanidgehalt arbeiten mit höheren Stromausbeuten. Die Versuchsergebnisse sind in zahlreichen, anschaulichen Kurvenbildern zusammengefaßt.

Nickel-Kupfer-Legierungen durch aufeinanderfolgende Abscheidung der einzelnen Metalle sowie durch anschließende thermische Behandlung (wie bei Kupfer-Zink) herzustellen, dürfte nicht möglich sein, da die Geschwindigkeit, mit der die Metalle ineinanderdiffundieren, bei 500–950° nur 10^{-7} bis 10^{-9} cm/Tag beträgt¹⁾.

4. Nickel-Kupfer-Zink-Legierungen (Neusilber-Niederschläge).

LANGBEIN setzte ein Bad zum Abscheiden dieser Legierung wie folgt an: Kupferphosphat, Zinksulfat und Chlorzink werden in konzentrierter Natriumphosphatlösung getrennt gelöst. Aus Mischungen dieser 3 Lösungen lassen sich alle möglichen Legierungen von Neusilber kathodisch abscheiden; nur mit dem Zusatz von Zinksalz muß man vorsichtig sein, um einen Zinküberschuß in der abgeschiedenen Legierung zu vermeiden. Will man den Niederschlag nickelreich haben, so empfiehlt sich der Zusatz von einigen g/l Cyankalium.

Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen aus cyanidischen Bädern wurde von C. L. FAUST und G. H. MONTILLON²⁾ beschrieben. Nach den Feststellungen dieser Forscher können Kupfer, Nickel und Zink aus cyanidischen Bädern gleichzeitig abgeschieden werden, wobei Zink rascher zur Abscheidung gelangt als Kupfer und beide Metalle wieder rascher als Nickel. Der Kupfergehalt im Niederschlag ist daher stets größer als im Bade, ebenso wie der Prozentgehalt an Nickel im Niederschlag geringer als im Bade ist. Der Zinkgehalt im Niederschlag liegt etwa ebenso hoch wie im Bade. Erhöhung der Stromdichte begünstigt die Abscheidung von Zink und Nickel, wobei sich das Zink rascher abscheidet als das Nickel. Temperaturerhöhung bewirkt verstärkte Kupferabscheidung und verhindert Zink- und Nickelabscheidung; bei etwa 50° ändern sich die erwähnten Verhältnisse.

In der späteren Arbeit wird die Wirkung verschiedener Salzzusätze auf die Abscheidung der Legierung untersucht. Außerdem wurde festgestellt, daß Niederschläge mit 17–23% Nickel, 23–37% Kupfer und 46–54% Zink etwa $\frac{2}{3}$ des Schutzwertes von reinem Zink besitzen.

5. Nickel-Kupfer-Eisen-Legierungen.

Die ausgedehnte praktische Verwendung dieser Legierungen (z. B. Monelmetall) erweckte das Interesse an ihrer elektrolytischen Abscheidung. Die von L. E. STOUT und C. L. FAUST³⁾ unternommenen Versuche ergaben folgendes:

1. Ternäre Legierungen aus Kupfer, Nickel und Eisen können aus komplexen, tartrathaltigen Cyanidlösungen niedergeschlagen werden.
2. Kupfer wird leichter abgeschieden als Nickel und Eisen. Erhöhte Stromdichte gleicht die Mengen der abgeschiedenen Metalle ziemlich aus.
3. Der Gehalt an Kupfer im Niederschlag ist größer als in der Lösung, während vom Eisen das Gegenteil gilt. Der Nickelgehalt im Bade ist nur wenig geringer als im Niederschlag.

¹⁾ CH. MATANO: Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. 16 (1933) S. 249/59.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 65 (1934) S. 361/75; 67 (1935) S. 281/98; 73 (1938) S. 417/33.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 60 (1931) S. 271/96; 61 (1932) S. 341/62.

4. An den Anoden können Kupfer- und Eisencyanide ausgefällt werden, was durch eine sorgfältige Kontrolle des Cyanidgehaltes im Bade verhütet werden kann.
5. Temperaturerhöhung wirkt bei niedriger Stromdichte anders als bei hoher Stromdichte.
6. Die Anwesenheit von Tartraten ist zum Niederschlagen des Eisens notwendig.

In einer späteren Arbeit stellten L. E. STOUT und C. L. FAUST¹⁾ folgendes fest: Ternäre Legierungen von Kupfer-Nickel-Eisen können auch aus alkalischen Sulfatlösungen abgeschieden werden, sofern diese „Ammoniumborcitrat“ enthalten; dieses Salz verhütet die chemische Reduktion des gelösten Kupfers zu metallischem Kupfer. Die besten Niederschläge wurden aus Eisen-Nickelsulfatlösungen erhalten, welche mit Ammonborcitrat gepuffert waren und mit Kupferanoden arbeiteten. Im Anfang steigt der Eisengehalt des Niederschlages mit steigender Stromdichte rasch an und wird schließlich konstant und unabhängig von der Stromdichte. Weniger als der Eisengehalt wird der Nickelgehalt durch zunehmende Stromdichte erhöht.

Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Nickel-Eisen-Legierungen wurde außerdem noch von H. PAWECK, J. BAUER und J. DIENBAUER²⁾ studiert. Im Gegensatz zu STOUT und FAUST, welche die Abscheidung ternärer Legierungen der genannten Art aus cyanidischen Bädern untersuchten, bemühten sich diese Forscher, monelmetallartige Legierungen (ca. 20% Cu + 68% Ni + 3% Fe) aus Lösungen anderer Zusammensetzung zur Abscheidung zu bringen. Es wurde festgestellt, daß die Abscheidung ternärer monelmetallartiger Legierungen aus Lösungen der einfachen Metallsulfate, denen Natriumcitrat zugesetzt wird, möglich ist. Durch Veränderung der Badbestandteile und der Stromdichte wurden Legierungen verschiedener Zusammensetzung erhalten und schließlich die Bedingungen ermittelt, unter denen die Bildung einer dem Monelmetall in der Zusammensetzung entsprechenden Legierung stattfindet. Nachfolgender Elektrolyt lieferte einen schönen glänzenden, bronzefarbenen Niederschlag von monelmetallähnlicher Zusammensetzung:

Kupfervitriol	14 g/l
Eisenvitriol	0,75 g/l
Nickelvitriol	57,75 g/l
Natriumcitrat	15 g/l
Stromdichte	0,8 A/dm ² .

Außerdem wurde noch durch Stromdichtepotentialmessungen der Einfluß des Citratzusatzes auf die Möglichkeit der ternären Legierungsbildung aufzuzeigen versucht.

6. Nickel-Kupfer-Zinn-Legierungen.

Man kann aus einer Lösung, welche Natriumstannat, Cyankupferkalium und Cyannickelkalium enthält, alle möglichen Zusammensetzungen dieser Legierung abscheiden. Es ist sogar möglich, weiße Legierungen zu erhalten, die einerseits den Rostschutz des Zinns, andererseits die Polierfähigkeit des Nickels besitzen; derartige Niederschläge kann man bis zu beträchtlichen Dicken mit guter Haftfestigkeit auftragen, ohne daß das Gefüge verändert wird.

7. Nickel-Schwefel-Legierungen.

W. T. YOUNG und H. KERSTEN³⁾ gelang es, schwefelhaltige Nickelniederschläge auf elektrolytischem Wege abzuscheiden. Es wurde gefunden, daß die Zusammensetzung des Niederschlages von der Stromdichte abhängt und von 27% Schwefel

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 271/82.

²⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 857/62.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 225/31.

und 72% Nickel bis 8% Schwefel und 87% Nickel schwankt. Als Bad diente folgende Zusammensetzung:

Nickelammonsulfat	.100 g/l
Natriumthiosulfat	.100 g/l
Natriumcitrat	 15 g/l.

Der p_H -Wert liegt bei 6,4 und sinkt während des Arbeitens. Es wurden vier verschiedene Strukturen beobachtet:

1. Fast reines Ni_3S_2 .
2. Die gleiche Verbindung mit Einlagen von unbekannter Struktur.
3. Amorphe Struktur.
4. Eine kaum kristalline Struktur.

8. Nickel-Zinn-Legierungen.

Obwohl die Gleichgewichtspotentiale der beiden Metalle in Sulfatlösungen verhältnismäßig weit auseinander liegen, gelingt es trotzdem, ähnlich wie bei der Elektrolyse von Nickel-Eisensalzlösungen Zinn neben Nickel abzuscheiden. Wählt man das Verhältnis von Nickel:Zinn wie 4:1 oder kleiner, so lassen sich glatte und glänzende Niederschläge erhalten, speziell bei Anwesenheit von Magnesium- oder Aluminiumsalzen. Unter den genannten Verhältnissen beträgt der Nickelgehalt der abgeschiedenen Legierung etwa 70%, während er auf rund 40% sinkt, wenn das Verhältnis von Nickel zu Zinn wie 26:1 gewählt wird. Überwiegt der Nickelgehalt in der Lösung, so daß das Verhältnis der Salze auf 50:1 steigt, so werden nur noch pulvrige Niederschläge erhalten.

Nach R. G. MONK und H. J. T. ELLINGHAM¹⁾ können Zinn-Nickel-Legierungen, welche etwa 25% Nickel enthalten, mit hoher Stromausbeute aus einem alkalischen Bad bei 70–75° erhalten werden. Das Bad ist wie folgt zusammengesetzt:

Zinn als Natriumstannat	. . . 90–100 g/l
Nickel als Cyannickelkalium	. . . 2 g/l
Kaliumcyanid	 5 g/l.

Als Anodenmaterial dienen Nickelanoden.

Die Niederschläge, welche bei einer Stromdichte von 0,15–0,5 A/dm² 18–25% Nickel enthalten, bleiben bis zu einer Schichtstärke von 12 μ glänzend, werden aber dann matt. Die Härte ist ungefähr siebenmal so groß wie jene von elektrolytisch abgeschiedenem Zinn. Niederschläge von höherem Nickelgehalt, welche man mit niedrigen Stromausbeuten erhält, sind wesentlich härter als die 25proz. Legierung. Trotzdem ist ihr Widerstand gegen Abnutzung infolge ihrer beträchtlichen Brüchigkeit kleiner.

9. Nickel-Chrom-Legierungen.

Korrosions- und hitzebeständige Nickel-Chrom-Überzüge werden nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie erhalten, indem erst vernickelt und dann verchromt wird. Durch Erhitzen auf bestimmte Temperatur (1100–1300°) diffundieren die beiden Überzüge unter Bildung einer Chrom-Nickel-Legierung ineinander.

10. Verschiedene Nickellegierungen.

Da Nickel mit pyrophosphorsaurem Natrium und Cyankalium verhältnismäßig dauerhafte Komplexsalze zu bilden vermag, ist die Möglichkeit gegeben, zahlreiche Metalle mit Nickel auf elektrolytischem Wege gemeinsam abzuscheiden. So kann

¹⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A, Nr. 25.

man z. B. Nickel-Silber- und Nickel-Gold-Legierungen erhalten und erreicht dadurch eine bedeutende Härtung der Edelmetalle und eine gewisse Verbilligung der Silber- oder Goldauflage bei genügender Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse. Solche Nickel-Silber- und Nickel-Gold-Legierungen, die oft nur wenige $\frac{1}{10}\%$ Nickel enthalten, sind so hart, daß man sie ohne weiteres wie galvanische Nickelniederschläge polieren kann. Auch nach dem Kugelpoliervverfahren sind solche Niederschläge schön auf Glanz zu bringen. Die Herstellung derartiger Legierungen mit Hilfe des Awidor-Verfahrens wird später im Kapitel „Gold“ beschrieben.

RASPE brachte mit seinen Bädern aus Metallphosphaten, die in pyrophosphorsaurer Natronlösung gelöst werden, eine allgemein brauchbare Vorschrift, Elektrolyte für alle Arten von Metallegierungen herzustellen.

Verfasser hatte schon früher mit seinem Bronze-Übertragungsbad aus

Natriumpyrophosphat .	20 g/l
Natriumcitrat	20 g/l
Cyankalium	6 g/l

eine Badvorschrift angeführt, die gewisse Ähnlichkeit mit den nach RASPE erhältlichen Bädern hat. Bei dem angeführten Übertragungsbad werden die betreffenden Legierungen als Anoden der gewünschten Zusammensetzung solange der Stromwirkung ausgesetzt, bis sich genügend Metall in der Lösung befindet und eine gleichmäßige Ausfällung der entsprechenden Legierung an der Kathode eintritt. Solange das Auflösen der Anodenplatten zwecks Anreicherung des Bades mit Metall vor sich geht, werden an der Kathode möglichst kleine Bleche oder sogar nur Drähte eingehängt und mit hoher Stromdichte gearbeitet, so daß sich genügend Metall anodisch löst, während kathodisch nur sehr wenig Metall abgeschieden wird. Man kann die Kathoden auch in Diaphragmen stellen und als Katolyt verdünnte Cyankaliumlösung wählen; hierdurch vermeidet man, daß das durch anodische Auflösung gebildete Bad an der Kathode wieder zersetzt wird; d. h. die Metallanreicherung geht dann rascher vonstatten. Je nach der Natur der Legierung stellt man den freien Cyankaliumgehalt passend ein und läßt sich hierbei von den Werten der Abscheidungspotentiale leiten, deren Größe gerade von dem Gehalt an freiem Cyankalium stark beeinflußt wird.

Über die elektrolytische Abscheidung von Nickel-Silber-, Nickel-Kupfer- und Nickel-Kobalt-Legierungen aus cyanidischen Bädern berichtete K. MASAKI¹⁾. Über Nickel-Thallium-Legierungen berichteten W. G. PARKS und I. M. LE BARON²⁾.

Das F. P. 809371³⁾ hat die galvanische Abscheidung von Wolfram-Nickel-Legierungen zum Inhalt, das E. P. 396191⁴⁾ die galvanische Abscheidung von Nickellegierungen allgemein.

2. Kobalt.

1. Allgemeines.

Kobalt hat fast dasselbe elektrochemische Abscheidungsäquivalent wie Nickel und besitzt auch ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften. Kobaltanoden haben Nickelanoden gegenüber den Vorteil, daß sie schwerer passiv werden; Kobaltniederschläge sind härter als Nickelniederschläge. Als Überzugsmetall hat Kobalt bisher noch kaum technische Anwendung gefunden, obwohl es sich aus einer

¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan 7 (1932) S. 158/60.

²⁾ J. phys. Chem. 42 (1938) S. 125/31.

³⁾ v. 23. 6. 1936; H. H. ARMSTRONG und A. B. MENEFEER.

⁴⁾ v. 13. 5. 1932; J. WINKLER.

Reihe von Bädern leicht abscheiden läßt. Seine rötliche Farbe und sein hoher Preis mögen in erster Linie schuld an der geringen praktischen Anwendung dieses Metalles sein. Nur für Luxusgegenstände wird man sich zur Erzielung bestimmter künstlerischer Wirkungen der warmen Farbe des Kobalts mit Vorteil bedienen.

Die Verkobaltung wird in der gleichen Weise durchgeführt wie die Vernicklung. In der Buchdruckindustrie findet Kobalt teilweise Anwendung, indem man Stereotypieplatten entweder mit Kobalt allein oder mit einer Legierung Kobalt-Nickel elektrolytisch überzieht. Hierdurch erhält man einen besonders harten Niederschlag, so daß die Druckplatten aus Blei oder Bleilegierungen eine große Auflage aushalten.

Während des Weltkrieges erlangte die Verkobaltung durch die Beschlagnahme des Nickels in Deutschland besondere Bedeutung. Die Vernicklungsindustrie stellte sich rasch auf Kobalt um und benutzte Kobaltbäder überall dort, wo man früher Nickelbäder verwendete. Die Praktiker haben sich mit der Verkobaltung rasch vertraut gemacht und nach dem Kriege gab es verschiedene Betriebe, welche sich von der Verkobaltung nur ungern trennten. Da der Kobaltpreis aber ein Mehrfaches des Nickelpreises beträgt, sind die ehemaligen Kobaltbäder durch Verwendung von Nickelanoden und durch fortlaufende Zusätze von Nickelsalzen langsam wieder in Nickelbäder umgewandelt worden. Heute verwendet man die Verkobaltung nur noch in ganz seltenen Fällen, z. B. wenn wertvolle Kupferstichplatten beim Druck geschützt werden sollen. Man könnte diese Platten allerdings ebensogut verstärken, aber das mögliche Rosten der verstärkten Fläche würde erfahrungsgemäß die Feinheiten der Platte beeinträchtigen. Gegenüber der Vernicklung besitzen Kobaltüberzüge den Vorteil, daß sie in Schwefelsäure, wenn auch nur langsam, löslich sind.

LANGBEIN hat, um sich von dieser Möglichkeit zu überzeugen, eine Kupferplatte in einem Bade aus

Kobaltammonsulfat . . . 60 g/l
Borsäure, krist. 30 g/l

mit einer Stromdichte von 0,4 A/dm² bei einer Badspannung von 2,5 bis 2,75 V mit Kobalt einseitig überzogen. Die Platte hatte eine Größe von 50 cm² und erhielt eine Kobaltauflage von 3,5 g. Er legte die Platte in verdünnte Schwefelsäure 1:12,5, und nach 14stündigem Liegen war der Kobaltüberzug teils gelöst, teils in Form von Metallflittern am Boden des hierzu verwendeten Gefäßes angesammelt. Die Kupferplatte, die vollkommen vom Niederschlag befreit war, hatte dabei 3 mg Kupfer abgenommen, was einem Gewichtsverlust der Platte von 0,0063% entsprach. Da aber die Bildseite keinerlei Korrosion zeigte, ist mit LANGBEIN wohl anzunehmen, daß das fehlende kleine Quantum Kupfer von der nicht verkobalteten Rückseite, bzw. den Kanten der Platte stammen mußte. Der Versuch zeigt jedenfalls zur Genüge, daß sich Kobaltniederschläge für diesen Zweck eignen, und daß das Ablösen derselben von Kupferstichplatten, ohne diese zu gefährden, möglich ist.

Wie die Untersuchungen von R. SCHILDBACH¹⁾ zeigen, bietet die Verkobaltung vor der Vernicklung manche Vorzüge. Zunächst scheidet sich Kobalt bei weniger unedlen Potentialen ab und wird daher schon aus 1 n Lösung auch bei Zimmertemperatur und völliger Neutralität des Bades oxydfrei abgeschieden; aus schwach mineralaurer Lösung gelangt es mit besserer Stromausbeute zur Abscheidung als Nickel. Die Verkobaltung ist also gegen Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration nicht so empfindlich wie die Vernicklung. Kobaltanoden neigen weniger zur Passivität und lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur auch in reiner Sulfatlösung glatt auf. Nachteilig ist die größere Neigung des Kobalts zum Abblättern.

¹⁾ Z. Elektrochem. 16 (1910) S. 967/79.

Im übrigen gilt das über die Struktur der kathodischen Niederschläge bei Nickel Gesagte im wesentlichen auch für Kobalt.

2. Kobaltbäder.

Im Jahre 1913 brachte O. P. WATTS¹⁾ eine Zusammenstellung der bis zu jenem Jahre bekannten Kobaltbäder und zählte bereits die stattliche Anzahl von 50 Elektrolyten auf. Die zahlreichen Widersprüche in den Veröffentlichungen hinsichtlich der Niederschlagseigenschaften führte er darauf zurück, daß diese Eigenschaften durch die Art des Bades, durch die Stromdichte und durch den Metallgehalt stark beeinflußt werden.

Im Jahre 1915 erschien die umfangreichste und bis zum heutigen Tage wohl bedeutendste Veröffentlichung auf dem Gebiete der elektrolytischen Kobaltabscheidung von H. T. KALMUS, C. H. HARPER und W. L. SAVELL²⁾. Die Arbeit wurde angeregt durch die kanadische Regierung und bezweckte die Erweiterung der Verwendungsmöglichkeiten für Kobalt. Sie bringt eine große Anzahl experimenteller Daten auf dem Gebiet der elektrolytischen Verkobaltung. Von den 16 untersuchten Badlösungen gaben die beiden nachfolgenden Elektrolyte die besten Niederschläge:

1. Kobaltammoniumsulfat 200 g/l
2. Kobaltsulfat 312,5 g
 Kochsalz 19,6 g
 Borsäure . . . bis zur Sättigung
 Wasser 1000 cm³.

Während man im ersten Bade mit 4 A/dm² arbeiten kann, gestattet der zweite Elektrolyt Stromdichten bis 16 A/dm². Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist also sehr viel größer als in Nickelbädern. Die Streufähigkeit ist beträchtlich.

Die ersten praktischen Versuche wurden mit Automobilteilen und Schlittschuhen durchgeführt, wobei man letztere 3 Minuten mit Stromdichten von ca. 10 A/dm² behandelte. Die Niederschläge waren hart und hafteten fest auf dem Grundmetall. In den beiden Bädern lassen sich Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Neusilber, Zinn und Blei verkobalten.

Die kathodische Stromausbeute hängt von der Stromdichte ab und liegt beim Bad 1 zwischen 89,7 und 97,7%, während sie beim Bad 2 praktisch 100% beträgt. Die Leitfähigkeit der Kobaltbäder ist besser als jene der handelsüblichen Nickelbäder; deshalb ist auch der Stromverbrauch geringer.

In beiden Bädern wurde in Deutschland während des Weltkrieges mit Stromdichten von 1 A/dm² bei durchschnittlich 3 V Badspannung gearbeitet; die für Vernicklung vorhandenen Einrichtungen (Niederspannungsmaschine, Badstromregler, Meßinstrumente usw.) konnten also ohne weiteres auch für die Verkobaltung verwendet werden. Als Anoden dienten gegossene Kobaltanoden, wobei man die Anodenfläche etwa halb so groß wie die Warenfläche wählte. P. R. JOURDAN und A. R. BERNARD, Paris, ließen sich ein Verfahren patentieren, wonach Kobalt aus Kobaltammonsulfatlösungen, welche mit Kohlensäure gesättigt waren, abgeschieden wurde. Dieses Einleiten von Kohlensäure hatte vermutlich den Zweck, den gelösten Wasserstoff auszutreiben.

Weitere brauchbare Kobaltbadrezepte sind die folgenden:

- | | |
|-----------------------|--------|
| Kobaltammonsulfat . . | 75 g/l |
| Borsäure | 23 g/l |
| Ammoniumchlorid . . . | 2 g/l |

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 99/149.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 27 (1915) S. 75/117.

und

Kobaltchlorid 100 g/l
 Ammoniumbifluorid . . . 20 g/l.

Kobaltbäder können ebenso wie Nickelbäder durch Abkochen von Eisen und anderen Verunreinigungen befreit werden.

Über die glänzende elektrolytische Abscheidung des Kobalts berichtete A. CHAYBANY¹⁾ und empfahl nachfolgendes Bad:

Kobaltammonsulfat . . .200 g/l
 Ammoniumacetat 30 g/l
 Essigsäure 1 g/l
 Formaldehyd 3 g/l
 Cadmiumsulfat 0,2 g/l.

Die Temperatur beträgt 25°; bei hoher Temperatur ist zur Erzielung von Glanz ein höherer Cadmiumgehalt im Bade nötig.

Das anodische Verhalten des Kobalts wurde von K. GEORGI²⁾ studiert.

Nach dem DRP. 625216 v. 14. 6. 1934 können metallische Flächen, die der Reibung ausgesetzt sind, durch Kobaltniederschläge gegen Anfrassung und Verschleiß geschützt werden.

Das Bad von L. F. YNTEMA und L. F. AUDRIETH³⁾ besteht aus Lösungen von Kobaltsalzen in Formamid und Acetamid; es besitzt deshalb vorwiegend theoretisches Interesse.

Auch aus Triäthanolamin-Bädern läßt sich nach C. J. BROCKMAN und J. P. NOWLEN⁴⁾ Kobalt abscheiden.

3. Kontakt-Verkobaltung ohne Strom.

Die Kontaktverkobaltung ist der Kontaktvernicklung sehr ähnlich, wird aber praktisch kaum angewendet. Der Vollständigkeit wegen sei hier ein Bad angeführt, welches für diesen Zweck gelegentlich vorgeschlagen wurde:

Kobaltsulfat. 12 g/l
 Salmiak 24 g/l.

Das Bad wird möglichst heiß verwendet und die Gegenstände mit Zinkstreifen oder -granalien gemischt in die heiße Lösung eingetaucht, wo sie sich alsbald mit einem schwachen Überzug von Kobalt bedecken. Da Kobalt härter als Nickel ist, genügt schon ein 5 Minuten langes Eintauchen, um einen mit Vorsicht polierbaren Niederschlag zu erhalten.

WARREN hat ein Verfahren zur Verkobaltung beschrieben, welches etwas stärkere Niederschläge ermöglicht. WARREN arbeitete in einem Zellenapparat mit einer Lösung von Kobaltchlorid, welcher solange konzentrierte Seignettesalzlösung zugesetzt wurde, bis sich der gebildete Niederschlag wieder gelöst hatte. In diese Lösung stellt man Diaphragmen, die mit gesättigter Chlorammonlösung gefüllt sind und in welche Zinkplatten oder Zinkzylinder eintauchen. Über die Wanne legt man Leitungsstangen, an welche die zu verkobaltende Ware mit Kupferdrähten gehängt wird. Die Zinkplatten oder Zinkzylinder verbindet man gleichfalls mit dieser Stange. Mit diesem Verfahren kann man in 1–2 Stunden gut polierfähige Kobaltniederschläge auf kleinen kupfernen Gegenständen erhalten. Messing kann man auf diese Weise nur im erwärmten Bade verkobalten; die Verkobaltung von Zink gelingt nach diesem Verfahren überhaupt nicht.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 721/2.

²⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 209/19.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) S. 2693/8.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 541/51.

3. Chrom.

I. Allgemeines.

Nachdem seit vielen Jahrzehnten verschiedene Forscher im In- und Auslande sich mit dem Problem der elektrolytischen Chromabscheidung befaßt hatten, war es den letzten Jahren vorbehalten, das Verchromungsverfahren in die Galvanotechnik als wirtschaftlichen Arbeitsvorgang einzuführen. Ausschlaggebend war dabei in erster Linie die praktische Einstellung der Nachkriegszeit, die sich die unbestrittenen Vorteile, welche ein Chromüberzug vor Nickel- oder Silberüberzügen aufweist, nutzbar machte und das frühere Vorurteil gegen die eigentümlich bläuliche Färbung der Chromniederschläge aufgab. Verfasser entsinnt sich noch der Bemerkungen, welche er hören mußte, als er kurz nach Erscheinen der SALZERSchen Patente die Industrie für elektrolytische Chromniederschläge zu interessieren suchte. Man sagte damals allgemein: „Nickel bzw. Silber ist weißer in der Farbe, das wird von den Verbrauchern gewünscht; der Ton der Chromniederschläge ist zu blau, es sieht dem polierten Stahl zu ähnlich“. Alle Vorteile, wie Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung und Oxydation, ferner die Hitzebeständigkeit, die man schon damals kannte, wurden beiseite geschoben; heute ist die Verchromung „Mode“ geworden, und wohl kaum ein anderer galvanischer Prozeß hat auf der ganzen Welt ein so großes, allgemeines Anwendungsgebiet gefunden. Allein in Deutschland dürften 6000 Verchromungsanlagen in den verschiedensten Industrien in Betrieb sein.

1. Geschichtliches.

Das Verdienst der Entdeckung des Chrommetalls im Jahre 1797 gebührt VAUQUELIN, der ihm auch seinen Namen gab. 1854 stellte R. BUNSEN¹⁾ erstmalig reines Chrom in Form spröder, blanker Blättchen durch Elektrolyse einer kochenden chloridhaltigen Chromchlorürlösung her. Auf thermischem Wege gelang die Herstellung des Chroms MOISSAN im Jahre 1895, und GOLDSCHMIDT folgte ihm mit seinem Thermitverfahren im Jahre 1898. Dieses Chrom konnte aber nur als technisch rein bezeichnet werden und diente, in Form von Blöcken hergestellt, als Zusatz zu Legierungen. Die elektrolytischen Herstellungsprozesse mußten wegen der Billigkeit des GOLDSCHMIDTschen Verfahrens zunächst zurücktreten. Heute dürfte das elektrolytische Verfahren, wenn man die bekannten günstigsten Bedingungen dabei berücksichtigt, unbedingt konkurrenzfähig sein, um so mehr als das elektrolytisch hergestellte Chrom in guter zusammenhängender Form und vor allem in unerreichter Reinheit zu erhalten ist.

Kurz nach R. BUNSEN gelang A. GEUTHER²⁾ erstmalig die Abscheidung reinen Chroms aus Chromsäure. Bemerkenswert sind die Arbeiten von E. PLACET und J. BONNET³⁾, welche bereits ein amerikanisches, allerdings nicht präzise definiertes und allzu umfassend gehaltenes Patent auf einen Verchromungsvorgang erhielten, der aber niemals zur praktischen Auswertung kam. Dennoch enthalten die Patente dieser beiden Erfinder den Hinweis, daß technische Chromsäure für die Chromabscheidung von Bedeutung sei. Eingehender befaßten sich H. R. CARVETH und B. E. CURRY⁴⁾ im Jahre 1905 mit dem gleichen Problem. Erstmals lesen wir in deren Arbeiten, daß bei der Elektrolyse der Chromsäure Zusätze nötig seien, und zwar kleine Mengen von Sulfaten, insbesondere von Schwefelsäure, in Konzentra-

¹⁾ Pogg. Ann. 91 (1854) S. 619/25.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 99 (1856) S. 314/33.

³⁾ A. P. 526114 v. 18. 9. 1894; E. P. 22854 v. 31. 12. 1891, F. Prior. v. 17. 7. 1891.

⁴⁾ J. phys. Chem. 9 (1905) S. 353/80; Trans. Amer. electrochem. Soc. 7 (1905) S. 115/42.

tionen von höchstens 1%. Da die Autoren aber nur Lösungen von 142,8 g/l Chromsäure verwendeten, geht aus dieser Angabe nicht hervor, ob sie der Lösung einen Gehalt von 1% Schwefelsäure gaben, oder aber ob dieser Prozentsatz sich auf die verwendete Chromsäuremenge bezog. An Stelle von Schwefelsäure oder Sulfaten versuchten die genannten Forscher auch Zusätze von Salpetersäure, Salzsäure, Natriumchlorid, Natriumsulfat usw. Die Resultate waren zufriedenstellend, denn die Autoren konstatierten das glänzende Aussehen der Chromniederschläge, welche sie mit Silber verglichen und betonten, daß dieser Prozeß für die Zwecke der Galvanisierung große Zukunft habe. Weiter seien die Arbeiten von G. GLASER¹⁾, H. R. CARVETH und W. R. MOTT²⁾ und M. LE BLANC³⁾ genannt, nicht zuletzt aber F. SALZER⁴⁾, welcher seine Arbeiten 1906 vollendete und seine wichtigen Patente erhielt.

1902–1920 arbeitete G. J. SARGENT⁵⁾ mit großem Erfolg an der elektrolytischen Chromabscheidung. Wir verdanken ihm viel Interessantes über diesen Gegenstand, dessen Bearbeitung er unter der Leitung von W. D. BANCROFT vornahm, und worüber er in einem Vortrag, gehalten auf der 37. Generalversammlung der American Electrochemical Society am 8. April 1920 in Boston, berichtete. G. J. SARGENT ermittelte als geeignetste Lösung eine solche von 20 bis 30% Chromsäure neben 0,3–0,5% Chromsulfat. Diesen Zusatz hatte zwar F. SALZER auch bereits empfohlen, ohne jedoch mengenmäßige Angaben zu machen.

In Deutschland arbeitete E. LIEBREICH⁶⁾ besonders an der wissenschaftlichen Begründung des Abscheidungs Vorgangs des Chroms und erhielt eine Reihe von Patenten hierauf, ebenso G. GRUBE, welcher die SALZERSchen Angaben über das Verhältnis von Chromsäure zu Chromoxyd zahlenmäßig festlegte, um eine technische Methode der Abscheidung von reinem Chrom in dicken Schichten zu erhalten. W. WÜRKER⁷⁾ und kurz darauf E. MÜLLER entdeckten, daß es sich bei der Abscheidung des Chroms durch Elektrolyse lediglich um den Zusatz fremder Anionen handle, was kurz darauf auch von C. G. FINK⁸⁾ zum Gegenstand eines amerikanischen Patentes gemacht wurde. Die Priorität gebührt aber unstreitig W. WÜRKER, wie aus den Patentakten hervorgeht.

Während CARVETH und CURRY sich darauf beschränkten, den Prozentsatz von Schwefelsäure im Chrombade mit 1% anzugeben, fand E. LIEBREICH, daß der Gehalt an Fremdsäuren neben Chromsäure in einem bestimmten Verhältnis zur gelösten Chromsäure stehen müsse, und nannte das Maximalverhältnis Fremdsäure: Chromsäure mit 100:1,2. Auch war E. LIEBREICH eifrig bemüht, der elektrolytischen Verchromung Eingang in die Technik zu verschaffen, was ihm durch seine Veröffentlichungen⁹⁾ auch gelang.

Parallel mit den deutschen Erfindern arbeiteten in den Jahren 1920–1935 ausländische Forscher, besonders in den Vereinigten Staaten, fieberhaft an der Ausgestaltung des Verchromungsverfahrens. Aus der großen Zahl der Veröffentlichungen und Patente seien die Namen BLUM und HOGABOOM, HARING und BARROWS, R. SCHNEIDEWIND, H. L. FARBER, PINNER und BAKER, OLLARD, GRANT, WILLINK, PIERSON, CYMBOLISTE besonders hervorgehoben. Heute gibt es kaum einen Industriezweig, der sich die Eigenschaften und Vorteile des elektrolytischen Chromniederschlags nicht mit Erfolg zunutze macht.

¹⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 657/8.

²⁾ J. phys. Chem. 9 (1905) S. 231/56.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 9 (1906) S. 315/31.

⁴⁾ DRP. 221472 v. 22. 1. 1907; DRP. 225769 v. 13. 5. 1909.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 37 (1920) S. 479/97.

⁶⁾ S. S. 573.

⁷⁾ DRP. 467025 v. 23. 6. 1925. — ⁸⁾ A. P. 1581188 v. 20. 4. 1926.

⁹⁾ Z. Metallkde. 14 (1922) S. 367/8; 16 (1924) S. 175/7.

2. Eigenschaften und Vorzüge der Chromniederschläge.

Die Eigenschaften ¹⁾ der Chromniederschläge lassen sich in folgende Hauptpunkte zusammenfassen:

1. Unangreifbarkeit gegen die meisten Gase, Säuren, Alkalien und Salze. Nur heiße Schwefelsäure greift Chrom an, ebenso Salzsäure und die anderen Halogensäuren in jeder Konzentration und bei jeder Temperatur. Infolge ihrer chemischen Passivität sind Chromniederschläge wetterbeständig, laufen an der Luft nicht an, werden nie blind und brauchen deshalb nicht mit oxydierenden Mitteln geputzt zu werden.
2. Die galvanisch abgeschiedenen Chromniederschläge sind außerordentlich hart. Der Härtegrad, auf die Skala von MOHS bezogen, gleicht dem des Korunds; mit dem Vickers-Härteprüfapparat mit einer Prüflast von 0,5–1,0 kg gemessen, liegt die Vickershärte VH zwischen 800 und 900 kg/mm². Stark verchromte Gegenstände sind daher widerstandsfähig gegen mechanische, insbesondere reibende und gleitende Beanspruchung.
3. Chromniederschläge lassen sich in jeder gewünschten Stärke herstellen, von hauchdünnen Auflagen bis zu einigen Millimetern Dicke. Die Stärke der aufzutragenden Chromniederschläge ist nur eine Frage der Rentabilität in Verbindung mit dem zu erreichenden Zweck. Chromniederschläge sind rostschützend, wenn sie in ausreichender Stärke aufgetragen werden. Bei Anwendung starker Zwischenschichten aus Nickel oder Kupfer kann man indessen auch bei hauchdünnen Chromauflagen einen einwandfreien Rostschutz mit dem schönen Aussehen verchromter Flächen erhalten.
4. Chrom ist widerstandsfähig gegen Oxydation bei hohen Temperaturen; bis zu 500° zeigen sich keinerlei Änderungen durch Anlaufen der Oberfläche. Der Schmelzpunkt liegt bei 1513–1553°. Die Härte des galvanisch abgeschiedenen Chroms bleibt bei der Erwärmung bis zu einer Temperatur von 350–360° erhalten und nimmt bei weiterer Erhitzung über 360° allmählich ab.
5. Chromniederschläge zeigen eine silberähnliche, bläulich-weiße Farbe, ähnlich der des polierten Platins. Das Reflexionsvermögen einer hochglanzpolierten Chromfläche beträgt etwa 65% (Silber etwa 88%, Nickel etwa 55%). Während bei Silber und Nickel infolge ihrer schnellen Oberflächenoxydation das Reflexionsvermögen sich mit der Zeit verschlechtert, bleibt es bei Chrom erhalten.
6. Der spezifische elektrische Widerstand wurde mit $2,6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ gemessen; indessen erscheint der Kontaktwiderstand zwischen Chrom und anderen Metallen ziemlich hoch, weil vermutlich durch die Härte der kontaktbildenden Oberfläche ein inniges Anliegen der Kontaktelemente erschwert wird.
7. Infolge der nur dem Chrom eigentümlichen Adhäsionskraft besitzen hochglanzpolierte Chromflächen eine geringe Klebefähigkeit und einen niedrigen Reibungskoeffizienten, die einer mechanischen Abnutzung entgegenwirken. Die Benetzungsfähigkeit zu Flüssigkeiten, wie Wasser oder Öl, ebenso zu flüssigen Metallen ist sehr gering, d. h. verchromte Flächen benetzen sich schwer. Chromniederschläge lassen sich nicht löten und wirken abstoßend gegen Farben und Lacke. Galvanische Niederschläge lassen sich auf Chrom nur schwer in festhaftender Form abscheiden.
8. Alle Metalle, mit Ausnahme von Elektron, lassen sich direkt oder mit Zwischenschichten verchromen. Ob man vor der Verchromung Zwischenschichten verwendet, wird von der zu erzielenden Korrosionsbeständigkeit, den Gestehungs-

¹⁾ S. Tabellen im Teil IV.

kosten und dem Verwendungszweck bestimmt. Eisen- und Stahlteile, die vornehmlich einen Korrosionsschutz mit einer hochglänzenden Oberfläche erhalten sollen, werden nach dem Nickel-Chromverfahren normalerweise vor der Verchromung rostsicher verkupfert und vernickelt, oder nur vorvernickelt und bei Anwendung niederer Stromdichten glanzverchromt. Eisen- und Stahlteile, die dagegen einen gegen mechanische Abnutzung widerstandsfähigen harten Chromüberzug erhalten sollen, werden nach dem technischen Hartverchromungsverfahren stets direkt bei Anwendung hoher Stromdichten verchromt. Auf Weichmetallen, wie Aluminium, Cadmium, Zink, Blei und ihren Legierungen läßt sich Chrom direkt nicht in glänzender Form abscheiden, sie werden vorher mit einem oder mehreren anderen Metallen galvanisiert, um anschließend glanzverchromt zu werden.

9. Chromniederschläge haften auf der metallischen Unterlage außerordentlich fest. Die Haftfestigkeit hängt indessen ab von der Sorgfalt der Vorbehandlung und Entfettung, von der Art, wie der Niederschlag gebildet wird, und von der Beschaffenheit der Unterlage, die vor allen Dingen frei von Poren und Rissen sein soll. Dünne Chromniederschläge von weniger als 0,005 mm Stärke lassen sich mit dem Grundmetall ziehen, biegen und stanzen, ohne daß eine Deformation der Chromniederschläge zu beobachten ist.

3. Anwendungsgebiete der Verchromung.

Infolge der oben beschriebenen Eigenschaften des Chroms sind die Anwendungsmöglichkeiten der galvanischen Verchromung natürlich ganz allgemein. Die weitverzweigten Anwendungsgebiete können in einer zusammenfassenden Darstellung nur kurz gestreift werden.

a) Die Korrosionsbeständigkeit, Wetterbeständigkeit und das schöne Aussehen in Verbindung mit der bekannten Eigenschaft verchromter Gegenstände, an der Luft oder bei Einwirkung von Gasen, Salzlösungen, Alkalien usw. nicht anzulaufen oder blind zu werden, machen sich folgende Industrien zunutze:

die Automobilindustrie für ihre sämtlichen Teile, die als Armaturen und Beschlagteile an Kraftwagen Verwendung finden, einschließlich der Scheinwerfer, ferner für die blanken Teile der Straßenbahnen und Omnibusse, die Fahrrad- und Motorradindustrie für alle blanken Teile, die Metallwarenfabriken für Schreibmaschinen-, Nähmaschinen- und Kinderwagenteile, Badezimmereinrichtungen, Wasserleitungs- und Dampfleitungsarmaturen, Beschläge und Ladeneinrichtungen, für Bestecke und Tafelgeräte, für Haushaltsartikel, Herd- und Ofenteile, Beleuchtungskörper, für zahnärztliche und chirurgische Instrumente, für Uhren und Bijouteriewaren, Werften und Schiffbauunternehmungen für sämtliche Schiffbauarmaturen.

b) Die Hitzebeständigkeit gab die Veranlassung zur Verwendung der Verchromung für Brennteile aller Art, für Bügeleisen, Ventile, Zylinderbüchsen, Kolben und Kolbenringe von Explosionsmotoren, Gießformen von Glas und Metallen, Spritzdüsen und Schlagesenke usw.

c) Durch die besondere Härte des Chroms hat die technische Hartverchromung im Werkzeug- und Maschinenbau ein weitverzweigtes Anwendungsgebiet gefunden für

Lehren und Meßwerkzeuge aller Art, wie Lehrdorne, Lehrbolzen, Kaliberringe, Rachenlehren, Grenzlehren, Gewindelehren und andere Teile, die durch Hartchrom eine 8–10fach längere Lebensdauer erhalten,

Maschinenteile wie Lagerwellen, Lagerbolzen, Lagerzapfen, Drehbankspindeln, Reitstockpinolen, Rohrspindeln, Pumpenwellen, Kurbel- und Nockenwellen und ähnliche Maschinenelemente, die einer reibenden und gleitenden Beanspruchung unterworfen sind,

Ziehringe, Ziehdoorne, Ziehstempel, Prägestempel, Preßwerkzeuge und Schlaggesenke,

Schneidwerkzeuge wie Bohrer, Fräser, Reibahlen, Polierstähle, Drehstähle, Räumnadeln, Schnitte, Stanzen.

Bei allen diesen Werkzeugen und Maschinenteilen wird durch die galvanische Hartverchromung nicht nur die Verschleißfestigkeit und die Haltbarkeit um ein Mehrfaches verbessert, es können auch abgenutzte oder versehentlich unter Maß geschliffene Werkzeugteile über Maß verchromt und so wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Durch sachgemäßen Einsatz der galvanischen Verchromung wird so im Werkzeug- und Maschinenbau eine große Ersparnis an Material, Zeit und Arbeitslohn erzielt, besonders unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in vielen Fällen an Stelle hochwertiger Edelmetalle ein billiger Werkzeugstahl in Verbindung mit einem galvanischen Chromüberzug verwendet werden kann.

d) Durch seine **Härte** und **chemische Widerstandsfähigkeit** eignet sich die galvanische Verchromung weiter für

Tiefdruck- und Kattundruckwalzen, Druckplatten und Galvanos, Preßformen jeder Art, für die Bearbeitung von Kunstharzen, Kunststoffen, Hornmassen, Hartgummi, Glas und dergleichen. Auch die Schallplattenindustrie verchromt die aufgelöteten Shells zum Prägen der Platten.

Es wird leider, nachdem maßgebende Firmen der Galvanotechnik erneut auf die namhaften Vorzüge der galvanischen Verchromung hingewiesen haben, ein gewisser Unfug getrieben mit Schutzrechten, welche die Anwendung der Verchromung für spezielle Zwecke Einzelnen schützen sollen. Es kann dagegen gar nicht scharf genug Stellung genommen werden. Wenn man weiß, daß sich auf Chromniederschlägen Gummi oder Kunststoffe nicht festsetzen, daß man daher verchromte Formen für die Gummiindustrie zum Zwecke des Herstellens schöner Preßstücke und längerer Verwendungsmöglichkeit solcher verchromter Formen verwenden kann, so kann man daraus nicht noch Schutzrechte ableiten. Oder nachdem man weiß, daß sich verchromte Gegenstände größerer Hitze aussetzen lassen, so kann man nicht etwa die Anwendung der Verchromung in der Beleuchtungstechnik, etwa zur Verchromung von Lampenbrennerteilen und ähnlichen Zwecken, schützen lassen. Ferner ist es nicht mehr angängig, etwa Schmelztiegel, in denen man Metalle schmilzt, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt als Chrom haben, mit Chrom zu überziehen, weil sich solche Metalle nicht an die verchromte Wandung ansetzen usw. Nachdem man die Eigenschaften der Chromüberzüge kennt, muß es jedem freigestellt sein, das Verfahren für seine Zwecke anzuwenden, ohne daraus ein ausschließliches Recht zu konstruieren.

II. Elektrolytische Abscheidung des Chroms.

1. Elektrolyte und Abscheidungsvorgang.

Die Abscheidung des Chroms aus wässriger Lösung unterscheidet sich ganz wesentlich von den anderen Galvanisierungsmethoden, da zum Verchromen ausschließlich Chromsäureelektrolyte verwendet werden, in denen das Chrom nicht als Metallion dissoziiert, sondern im Anion enthalten ist. Die Versuche, Chrom in metallischer Form aus seinen einfachen Salzen oder Komplexsalzen, wie Chromsulfat,

Chromchlorid, Chromacetat oder Chromalaun, analog der Vernicklung oder Verkupferung, abzuscheiden, haben bisher zu keinem praktisch verwertbaren Verfahren geführt. Die in elektrochemischer Hinsicht günstigsten zweiwertigen Chromsalze scheiden wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit aus. Die Schwierigkeiten bei der Elektrolyse der dreiwertigen Chromsalze liegen

1. in der Vermeidung einer Passivierung der Chromanoden und der daraus folgenden anodischen Oxydation der dreiwertigen Salze zum sechswertigen Oxyd. Schon die Bildung von Spuren von Chromsäure verhindert die Chromabscheidung an der Kathode.
2. in der Kontrolle und Einhaltung eines bestimmten p_H -Wertes, um die Hydrolyse und Bildung basischer Salze zu verhindern, sowie in der Herstellung reiner, oxydfreier Chromniederschläge und der Erzielung einer hohen kathodischen Stromausbeute. Erst wenn es gelingt, Katalysatoren ausfindig zu machen, die das Ansteigen der anodischen Polarisierung verhindern und gleichzeitig die anodische Oxydation zu Chromsäure unterbinden, werden die dreiwertigen Chromsalzlösungen, deren elektrochemisches Abscheidungsäquivalent doppelt so hoch ist als das der Chromsäurelösung, für die Abscheidung des Chroms an Bedeutung gewinnen.

Die modernen Chromelektrolyte für die technische Verchromung basieren ausnahmslos auf der Verwendung des Chromsäureanhydrids, der sogenannten Chromsäure CrO_3 . In der Chromsäure ist Chrom in seiner sechswertigen Stufe enthalten, demzufolge ist auch das elektrochemische Abscheidungsäquivalent sehr gering, da ungefähr sechsmal soviel elektrische Energie erforderlich ist, um ein bestimmtes Quantum Metall aus der sechswertigen Stufe abzuscheiden als aus Verbindungen eines einwertigen Metalls, wie z. B. Silber und Kupfer aus cyanidischer Lösung, oder dreimal soviel Energie wie bei Nickel, Blei und Zink, welche in der Lösung in zweiwertiger Form vorliegen. Die geeigneten Lösungen, aus denen eine technisch brauchbare Chromabscheidung möglich ist, unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur durch die Zusätze, die zur Chromsäure, als dem Hauptbestandteil des Bades, gemacht werden. H. E. HARING und W. P. BARROWS¹⁾ teilten die Chrombäder nach diesen Zusätzen in saure, neutrale und basische Elektrolyte ein. Dies muß jedoch vom elektrochemischen Standpunkt aus als willkürlich bezeichnet werden, da in der wäßrigen Lösung sich alle Ionen im Gleichgewicht befinden und, gemäß dem stark sauren Charakter der immer im Überschuß vorhandenen Chromsäure, alle Elektrolyte sauer sind, auch wenn bei Ansatz des Bades ein Neutralsalzzusatz in Form eines schwefelsauren Salzes, wie Chromsulfat oder Natriumsulfat („neutraler“ Elektrolyt) erfolgt, oder die Chromsäure in beschränktem Maße mit Chromoxyd abgestumpft wird („basischer“ Elektrolyt). Das älteste Bad, welches sich praktisch bewährte, ist das Bad nach SALZER²⁾ von der Zusammensetzung

Chromsäure	110 g/l
Chromoxyd, an Chromsäure gebunden . .	13–130 g/l
Chromsulfat	bis 120 g/l.

F. SALZER arbeitet bei höheren Badtemperaturen mit Stromdichten von 10 bis 20 A/dm² und einer Badspannung von 6–8 V, bei 18–20° mit Stromdichten von 2–5 A/dm² und einer Spannung von 3–5 V.

G. J. SARGENT³⁾ schlägt als bestgeeignetes Bad vor

Chromsäure, technisch .	250 g/l
Chromsulfat	3 g/l.

¹⁾ Technol. Pap. U. S. Bur. Stand. 346 (1927).

²⁾ DRP. 221472 v. 22. 1. 1907 u. 225769 v. 13. 5. 1909.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 37 (1920) S. 479/97.

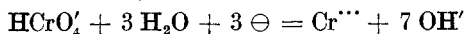
Er arbeitet mit Stromdichten bis zu 20 A/dm² und Spannungen bis zu 10 V bei Temperaturen zwischen 20 und 50°.

Das grundlegende DRP. 448526 v. 22. 7. 1924 von E. LIEBREICH und das gleichzeitig entstandene A. P. 1581188 v. 20. 4. 1926 von C. G. FINK stellen die Schlüsselpatente für die Verchromungstechnik dar, von denen alle übrigen Verfahren mehr oder weniger abhängig sind. Sie beanspruchen die grundlegende Lehre, daß für die Chromabscheidung nicht nur die Anwesenheit von Fremdsäureionen, wie Sulfate oder Fluoride, ausschlaggebend ist, sondern daß auch stets ein bestimmter maximaler Gehalt an Fremdsäure, bezogen auf den CrO₃-Gehalt, eingehalten, d. h. ein bestimmtes konstantes Verhältnis zwischen Chromsäure und Fremdsäure gewahrt werden muß. Wichtige Patente sind ferner das DRP. 454168 v. 20. 7. 1921 von G. GRUBE und das DRP. 467025 v. 28. 6. 1925 von W. WÜRKER.

Die Vorgänge bei der Chromabscheidung wurden von einer großen Reihe deutscher und ausländischer Forscher untersucht. G. J. SARGENT¹⁾, R. SCHNEIDEWIND²⁾, E. LIEBREICH³⁾⁴⁾, E. MÜLLER⁵⁾, W. J. MÜLLER⁶⁾, R. WEINER⁷⁾ und N. D. BIRÜKOFF⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ haben auf diesem Forschungsgebiete die hauptsächlichsten Arbeiten veröffentlicht, auf die an dieser Stelle besonders hingewiesen werden soll.

Die Abscheidung des metallischen Chroms aus Chromsäurelösungen geht nur über die Wasserstoffentladung vor sich, indem aus der sechswertigen Chromsäure Chrom elektrochemisch reduziert wird. Wird die Elektrolyse so geleitet, daß das Kathodenpotential klein gehalten wird, daß sich also Wasserstoff nicht entläßt, so tritt nur eine Reduktion zu Chromoxyd ein. Erst bei einem bestimmten Kathodenpotential tritt molekularer Wasserstoff auf, und damit findet erst die Reduktion der Chromsäure zu metallischem Chrom statt. Bereits bei den Potentialen, bei denen die Wasserstoffentwicklung einsetzt, geht die Reduktion zu Oxyden auf ein Minimum zurück und hört gänzlich auf, wenn das Potential zum Chromabscheidungswert angestiegen ist. Die Abscheidung des metallischen Chroms erfolgt direkt aus der Chromsäure, sobald das Chromabscheidungspotential überschritten ist.

Nach der von E. MÜLLER entwickelten Theorie über den Mechanismus des Abscheidungs Vorganges ist eine reine wäßrige Chromsäurelösung ein außerordentlich starkes Oxydationsmittel. Bei kathodischer Polarisation ist bereits bei sehr edlen Potentialen Stromfluß durch den Elektrolyten und ein Anstieg der Stromdichte-Potential-Kurve festzustellen. Bei dem ersten Anstieg dieser Kurve erfolgt zunächst Reduktion der Chromsäure entsprechend der Formel



oder



An der Kathode entstehen hierbei Chrom-(3)-ionen und freies Alkali. Wird der Elektrolyt in unmittelbarer Nähe der Kathode alkalisch, so bildet sich bald unlösliches Chrom-(3)-chromat, das die Kathode als ein nichtleitendes, äußerst dünnes

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 37 (1920) S. 479/97.

²⁾ Engng. Res. Bull. (1928) Nr. 10, S. 7/141.

³⁾ Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 94/110, 452/5; 29 (1923) S. 208/10; 30 (1924) S. 186/7; 40 (1934) S. 73/87.

⁴⁾ E. LIEBREICH u. W. WIEDERHOLT: Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 263/79.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 399/413; 35 (1929) S. 84/9, 222/34; 36 (1930) S. 963/72; 40 (1934) S. 326/37, 344/52; 43 (1937) S. 361/76.

⁶⁾ Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 328/30.

⁷⁾ Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 377/97, 585/98; 43 (1937) S. 808/12.

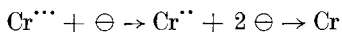
⁸⁾ N. D. BIRÜKOFF u. S. P. MAKARIEWA: Korrosion u. Metallsch. 11 (1935) S. 265/78.

⁹⁾ N. D. BIRÜKOFF, S. P. MAKARIEWA u. A. A. TIMOCHIN: Korrosion u. Metallsch. 11 (1935) S. 172/9, 193/201.

¹⁰⁾ N. D. BIRÜKOFF: Korrosion u. Metallsch. 12 (1936) S. 165/71.

molekulares Diaphragma überzieht. Dessen Moleküle sind so gerichtet, daß der basische Bestandteil $\text{Cr}(\text{OH})$ nach der Kathode, der saure Bestandteil CrO_4 nach der Lösung gelegen ist. Durch die Ausbildung des Filmes wird weiterer Chromsäure der Weg zur Kathode versperrt und dadurch ihre weitere Reduktion unterbunden. Erst bei Steigerung der angelegten Spannung setzt ein erneuter Stromdurchgang ein, wenn das Potential für die Entladung der Wasserstoffionen erreicht ist. Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode ist nur deshalb möglich, weil die Wasserstoffionen wegen ihrer geringen Größe durch die Poren des Chromchromatfilmes an die Kathode hindurchdiffundieren können. Das Säureradikal HCrO_4^- kann dagegen durch die Poren des Films hindurch nicht nachfolgen, sondern wandert als Anion zur Anode, wo unter Wasserzersetzung und Sauerstoffabscheidung die Chromsäure wieder zurückgebildet wird. Auch bei weiterer Steigerung von Spannung und Stromdichte findet in reiner Chromsäurelösung nur Wasserzersetzung unter Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode statt.

Bei Anwesenheit von Fremdsäureanionen, wie z. B. denjenigen der Schwefelsäure, Kieselflußsäure oder Flußsäure in wäßriger Chromsäurelösung verschiebt sich das Bild des Abscheidungs Vorgangs, da erst jetzt die Abscheidung von metallischem Chrom möglich ist. Auch hier bildet sich bei kathodischer Polarisierung der nicht leitende, molekular gerichtete Film des basischen Chromchromates aus. In der Lösung sind jetzt neben H^+ und HCrO_4^- noch HSO_4^- -Ionen vorhanden. Mit steigender Spannung und Stromstärke wird zunächst wieder das H^+ -Ion durch die Poren des Diaphragmas eingezogen und an der Kathode entladen. Während aber das HCrO_4^- wegen seiner Größe nicht folgen kann, wird das wesentlich kleinere HSO_4^- durch den elektrostatischen Zug ebenfalls in die Poren des Diaphragmas hineingezogen. Es kommt mit dem gegen die Kathode gerichteten basischen Bestandteil in Berührung und löst das Diaphragmamolekül auf, unter gleichzeitiger Bildung von Cr^{+++} , das dicht an der Kathode bei hinreichend großer Spannung gemäß der Gleichung



zu metallischem Chrom reduziert wird. Durch die so entstehende Lücke im Diaphragma kann Chromsäure wieder herandiffundieren, die unter Rückbildung des Filmes reduziert wird. Dieser Prozeß des Einziehens der Fremdsäureionen, der Lochbildung im Diaphragma, der Chromabscheidung und Wiederabdeckung wiederholt sich fortgesetzt über wechselnde Stellen der Kathode, wobei sich nach Überschreitung des Chrompotentials metallisches Chrom auf der gesamten Kathodenfläche abscheidet unter direkter Entladung des $\text{Cr}(6)$ zu Cr, ohne daß Zwischenprodukte in meßbarer Konzentration zu beobachten sind.

Die von den einzelnen Forschern aufgestellten Theorien über den Mechanismus der Abscheidungs Vorgänge beziehen sich vornehmlich auf die verschiedenen Reduktionsvorgänge, die sich auf der Stromdichtepotentialkurve nacheinander oder nebeneinander abspielen können. LIEBREICH und SARGENT nehmen Zwischenreduktionsstufen an, die durch die Fremdsäure rein chemisch gelöst werden können. Nach WEINER ist die elektrochemische Reduktion der Chromsäure zu Chrom-(3)-ion und schließlich zu metallischem Chrom, welche wegen ihres komplizierten Verlaufes nur mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit vor sich geht, mit einer starken chemischen Polarisierung verbunden, da alle für die Verchromungspraxis wichtigen Metalle wie Eisen, Nickel oder Kupfer in Chromsäure in Lösung gehen und als Metallionen einen ausschlaggebenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktionen ausüben. Auch Verfasser¹⁾ zeigte, daß der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve vom Kathodenmaterial und seiner Oberflächengestaltung stark abhängig ist.

¹⁾ W. PFANHAUSER u. G. ELSSNER: Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 874/86.

Für die Herstellung technisch brauchbarer Chrombäder muß Chromsäure von ganz bestimmter Qualität verwendet werden. Abgesehen von der selbstverständlichen Reinheit in bezug auf fremde Bestandteile wie freie Schwefelsäure, Sulfate, Chloride, Nitrate oder Metallsalze u. dgl., muß sie auch frei von unlöslichen Bestandteilen wie überhitztem Chromoxyd sein, weil diese in der doch recht konzentrierten Chrombadlösung in feiner Suspension verteilt an der Kathode einwachsen und zu rauen, nicht polierfähigen Niederschlägen Anlaß geben. Oftmals wird Chromsäure in den Handel gebracht, die große Mengen freier Schwefelsäure enthält und deshalb für die Zwecke der elektrolytischen Verchromung ganz und gar nicht brauchbar ist. Vor der Verwendung ungeeigneter Rohmaterialien sowohl zum Ansatz neuer Bäder, wie insbesondere zum Verstärken verarmter Bäder sei auch an dieser Stelle eindringlich gewarnt.

In einem technisch brauchbaren Chrombade muß der Gehalt an Fremdsäureionen, wie wir sie z. B. in den SO_4 -Ionen der Schwefelsäure vor uns haben, ein ganz genau definiertes Maß haben, da der prozentuale Fremdsäuregehalt auf das elektrochemische Abscheidungsverhältnis von entscheidendem Einfluß ist. In seinem wichtigen DRP. 448526 gibt LIEBREICH das optimale Verhältnis der gelösten Chromsäure zur Fremdsäure mit 100:1,2 an. Das praktische Arbeitsverhältnis liegt bei 100–150:1,2, je nachdem, ob man Kupfer, Messing, Nickel oder Eisen zu verchromen hat. Es muß betont werden, daß es für die Chromabscheidung gleichgültig ist, ob die als Katalysator wirkenden Fremdsäureionen, z. B. $\text{SO}_4^{''}$, in Form von freier Schwefelsäure oder als $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , MgSO_4 oder ein anderes Metallsulfat dem CrO_3 -Elektrolyten zugesetzt werden. Der genauest zu definierende Zusatz, der sich auch analytisch in der Chromsäure leicht bestimmen läßt, bleibt immer die freie Schwefelsäure, und daher sind auch die heutigen Chrombäder mit SO_4 -Anionen in einem Prozentgehalt bis 1,2%, bezogen auf den gleichzeitig im Bad enthaltenen CrO_3 -Gehalt, angesetzt. Der Gehalt der Elektrolyte an Chromsäure schwankt zwischen 200 und 400 g/l CrO_3 . Die konzentrierteren Bäder werden wegen ihrer großen Tiefenwirkung und ihres größeren Glanzintervalls für die Glanz- und Schmuckverchromung verwendet, während die schwächeren Elektrolyte wegen ihrer größeren kathodischen Stromausbeute für die technische Hartverchromung bevorzugt werden. Es erübrigt sich, an dieser Stelle die vielen vorgeschlagenen Badzusammensetzungen anzuführen. Für den Ansatz eines neuen Chrombades beschaffe man sich den Elektrolyten in fertiger Form von einer der maßgebenden Spezialfirmen, da die Einstellung auf den richtigen Gehalt an Katalysatoren und Leitsalzen nicht so einfach ist, daß sich jeder Nichtchemiker damit befassen könnte.

2. Abscheidungsformen und Struktur des Chroms.

Bei der Schmuckverchromung soll der Chromniederschlag glänzend anfallen, um die Polierarbeit nach der Verchromung zu vermeiden. Die hochglänzende Chromschicht kann indessen nur erreicht werden, wenn bestimmte Arbeitsbedingungen eingehalten werden, da die Abscheidungsformen des Chroms in erster Linie durch die Badtemperatur, Stromdichte und Badzusammensetzung bedingt sind. In jedem Chrombad scheidet sich bei steigender Stromdichte und konstanter Temperatur zuerst ein milchig weißer, stark poröser, weicher Chromniederschlag, dann ein glänzender, harter Niederschlag, ein halbgänzender bis matter und schließlich ein rauher, spröder und verbrannter Niederschlag aus. Für jede Badtemperatur gibt es daher ein Arbeitsintervall, begrenzt durch eine untere und obere Stromdichte, in welchem die Bildung glänzender Chromniederschläge möglich ist. Je höher die Badtemperatur, desto breiter ist dieses Arbeitsintervall. Es vergrößert sich durch die Vermehrung des Prozentsatzes an fremden Anionen bis zu einer bekannten Grenze, wird dagegen

verkleinert durch steigenden Zusatz von dreiwertigen Chromsalzen und Eisen zum Chrombade, weshalb die unerwünschte Anreicherung von Chromchromat oder Eisen die Glanzbildung stark beeinträchtigt. Bei höheren Badtemperaturen können höhere Stromdichten angewendet werden, um die gewünschten glänzenden Chromniederschläge abzuschneiden. Matte und verbrannte Niederschläge treten stets auf, wenn bei der vorherrschenden Temperatur des Elektrolyten zu hohe Stromdichte angewandt bzw. wenn für die gewählte Stromdichte die Temperatur des Elektrolyten zu niedrig gehalten wurde.

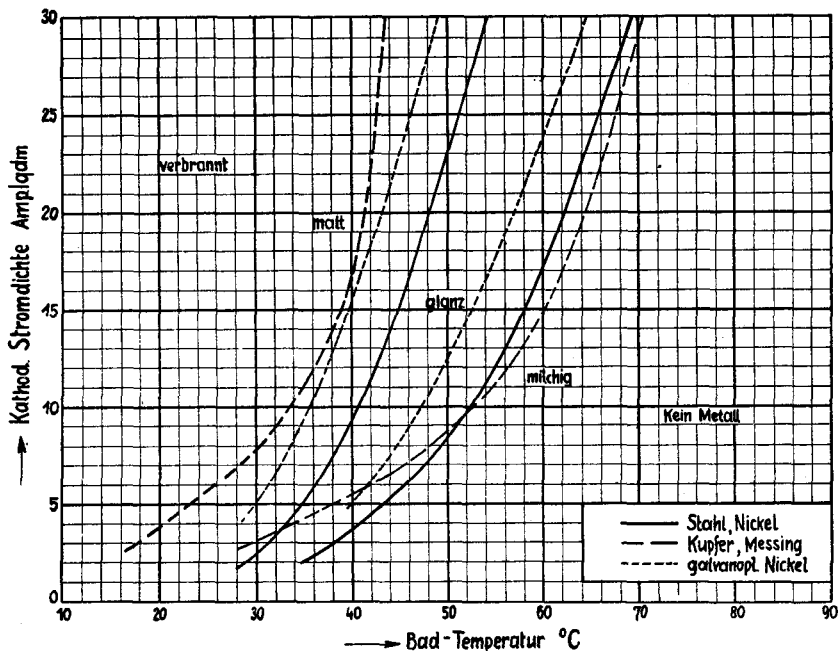


Abb. 404.

Abb. 404¹⁾ zeigt für verschiedene Grundmetalle die Arbeitsgrenzen (Arbeitsintervalle) für verschiedene Badtemperaturen und ein Bad mit 2,5 Mol CrO_3 und 0,05 n SO_4 , innerhalb derer glänzende Niederschläge erreichbar sind. Man erkennt deutlich, daß z. B. bei Nickel oder Stahl als Grundmaterial und

einer Elektrolyttemperatur von 40°	bei Stromdichten von 4–9 A/dm ²
„ „ „ 45°	„ „ „ 6–16 A/dm ²
„ „ „ 50°	„ „ „ 8–23 A/dm ²

eine glänzende Chromabscheidung erfolgt. Mit steigender Temperatur wird das Glanzintervall immer größer bzw. lassen sich glänzende Chromniederschläge leichter abscheiden. Die Bedeutung eines großen Arbeitsintervalles ist aus folgender Überlegung zu erkennen:

Ist bei einer Elektrolyttemperatur von 45° für vernickelte Teile die untere Stromdichtegrenze 6 A/dm², die obere Grenze 16 A/dm², so ist das zulässige Stromdichteverhältnis $\text{max}:\text{min } 16:6 = 2,67$.

Beim Verchromen größerer Flächen oder profilierter Arbeitsstücke läßt sich eine gleichmäßige Stromdichte an allen Teilen der Kathode meist nicht einstellen.

¹⁾ H. E. HARING u. W. P. BARROWS: Technol. Pap. U. S. Bur. Stand. 346 (1927).

Die den Anoden näher liegenden Teile erhalten eine höhere Stromdichte als die weiter abliegenden. Hat man auf Grund des Arbeitsintervalles eine mittlere Stromdichte von $\frac{6+16}{2} = 11 \text{ A/dm}^2$ eingestellt, so erhält man, wenn an den den Anoden zunächstliegenden Kathodenflächen die Stromdichte nicht höher als 16 A/dm^2 und an den weniger von Stromlinien erreichten Stellen noch mindestens 6 A/dm^2 ist, auf allen Flächenpartien dieses Gegenstandes eine glänzende Chromabscheidung. Würde die Form des Gegenstandes jedoch so sein, daß bei der eingestellten mittleren Stromdichte von 11 A/dm^2 an den der Anode zunächstliegenden Flächenteilen, beispielsweise an Kanten und Spitzen, eine Kathodenstromdichte von 20 A/dm^2 , an der tief- oder weiter entfernt liegenden Fläche nur 2 A/dm^2 erreicht wird, so würden bei dem gegebenen Arbeitsintervall die zunächstliegenden Flächenteile eine matte oder verbrannte Chromschicht erhalten und die tiefer liegenden Partien milchig oder gar nicht verchromt werden. Chrombäder mit Konzentrationen zwischen 300 und 450 g/l CrO_3 haben den größten Stromdichtebereich für Glanzverchromung. Man soll Bäder für Glanzverchromung deshalb nicht unter diese Konzentration sinken lassen. Die Abscheidung glänzender Chromüberzüge ist auch abhängig von der Beschaffenheit des Grundmaterials. Die glänzende Abscheidungsform kann grundsätzlich nur erhalten werden, wenn die Kathodenoberfläche vor der Verchromung selbst hochglänzend vorgepoliert wird. Für die verschiedenen Kathodenmetalle ist das Arbeits- oder Glanzintervall sehr verschieden. Auf Messing und Kupfer, ebenso auf Alpaka, ist das Arbeitsintervall etwa doppelt so groß wie auf Eisen und Nickel; man glanzverchromt deshalb Kupferlegierungen mit höheren Stromdichten als die Metalle der Eisengruppe. Bestehen die zu verchromenden Gegenstände aus mehreren zusammengelöteten Metallen, z. B. aus Messing und Stahl, so müssen diese einen einheitlichen Überzug durch eine galvanische Vernicklung oder Verkupferung erhalten, um mit Erfolg glanzverchromt werden zu können. Die glänzenden Chromniederschläge der Schmuckverchromung werden in den üblichen Chromelektrolyten mit Stromdichten zwischen 8 und 15 A/dm^2 und bei Badtemperaturen zwischen 35 und 45° abgeschieden. Die sogenannten „Kaltchrombäder“, das sind Chrombäder, die ohne Heizeinrichtung bei einer Temperatur von 18 – 20° arbeiten sollen, haben sich in der Praxis nicht eingeführt. Wie wir gesehen haben, nimmt das Glanzintervall mit fallender Temperatur stark ab; bei Temperaturen unter 15° können glänzende Chromüberzüge überhaupt nicht mehr abgeschieden werden. Bei Zimmertemperatur ist für ein Chrombad mit Schwefelsäure als Fremdsäureanion das Arbeitsintervall für die Abscheidung glänzender Chromniederschläge etwa 2 – 5 A/dm^2 , für Chrombäder mit Flußsäure als Fremdsäureanion nur wenig größer. Es ist klar, daß bei einem so eng begrenzten Glanzintervall schon bei der Verchromung wenig profilierter Gegenstände die vorstehenden Flächen, bzw. der ganze Gegenstand, stark matt aus dem Bade kommen und die Kosten für die erforderliche Hochglanzpolitur viel größer sein werden als die geringen Aufwendungen für die Erwärmung des Elektrolyten auf 40 – 45° . Da im Kaltchrombad nur mit niedrigsten Stromdichten gearbeitet werden kann, ist der Chromniederschlag auch bei längerer Expositionszeit sehr dünn und weich, so daß an dessen Abnutzungswiderstand und Korrosionsschutz keinerlei Ansprüche gestellt werden können.

Die hervorragendste Eigenschaft, durch die sich der Chromniederschlag vor den übrigen galvanischen Niederschlägen auszeichnet, ist seine Härte, die sich natürlich erst bei einer hinreichenden Schichtstärke voll auswirken kann. Die verschiedenen Abscheidungsformen des Chroms besitzen auch eine sehr unterschiedliche Härte. Die milchig-weiße Form, die bei zu niedrigen Stromdichten abgeschieden wird, ist

stets sehr schwach, unzusammenhängend, weich und wenig widerstandsfähig. Die glänzenden Chromniederschläge, bei richtiger Badzusammensetzung, Badtemperatur und Stromdichte erhalten, sind dicht geschlossen und hart. Die matten und verbrannten Niederschläge, die bei zu hohen Stromdichten abgeschieden werden, sind infolge ihrer übergroßen Härte spröde und brüchig, sie lassen sich nicht mehr auf einwandfreien Hochglanz nachpolieren und brechen in dickerer Schicht beim Nachschleifen aus. Die Härte einer Chromschicht scheint nach den bisherigen Untersuchungen bedingt durch die besondere Art der Kristallisation, durch Einschluß von Oxyden und die Aufnahme von Wasserstoff. Bei der glänzenden, harten Form des Niederschlages ist die Korngröße des Kristalls so klein, daß auch bei stärkster Vergrößerung unter dem Mikroskop eine Kristallstruktur sich nicht erkennen läßt. Auch die matte oder angebrannte Form läßt nur Anhäufungen in Warzenform ohne irgendwelche Gesetzmäßigkeit erkennen. Dagegen besitzt nach röntgenographischen Untersuchungen von L. WRIGHT, H. HIRST und J. RILEY¹⁾ das elektrolytisch abgeschiedene Chrom eine kubisch raumzentrierte Form, während K. SASAKI und S. SEKITO²⁾ drei verschiedene Kristallmodifikationen nachweisen, die zwischen der kubischen und hexagonalen Form schwanken. Die unterschiedliche Härte des Chroms dürfte in Verschiebungen des Kristallgitters und verschiedener Orientierung der Kristalle zu suchen sein. M. CYMBOLISTE³⁾ hat bei der Untersuchung der Struktur der Chromniederschläge besonders auf Einschlüsse aufmerksam gemacht, die je nach ihrer Größe und Richtung die Abscheidungsform des Chromniederschlages stark beeinflussen.

Es ist bekannt, daß bei der galvanischen Abscheidung von Metallen der kathodisch abgeschiedene Niederschlag und das Grundmaterial stets einen Teil des gleichzeitig entladenen Wasserstoffes aufnehmen. Der Wasserstoff macht die Metalle spröde und brüchig und ist vielfach die Ursache für das Abblättern des Niederschlages vom Grundmaterial. Da bei der Verchromung 75–90% der Stromausbeute auf die Wasserstoffentwicklung entfallen, muß dieser sich in der Chromschicht in einer starken Tendenz zur Kontraktion und Brüchigkeit auswirken. Glänzende Chromniederschläge enthalten etwa das 200fache Volumen Wasserstoff in Bezug auf den Rauminhalt des metallischen Chroms, während die matten und rauen Niederschläge ein okkludiertes Wasserstoffvolumen bis zum 1500fachen Rauminhalt des Chromniederschlages zeigen können. Niederschläge mit mehr als dem 200fachen Volumen an Wasserstoff sind stark spröde und brüchig und neigen zum Zerreißen und Abplatzen. Ein Wasserstoffgehalt vom 20–200fachen Volumen des glänzenden Chroms unterscheidet sich in der Härte des Niederschlages nicht in fühlbarer Weise. Der Wasserstoff kann auch durch Erwärmen der verchromten Werkstücke im Trockenofen oder Ölbad auf 180–200° annähernd oder im Hochvakuum mit hochgespanntem Strom fast vollständig ausgetrieben werden, ohne daß die Härte des Chromniederschlages dadurch wesentlich verändert wird. Da durch Entfernung des Wasserstoffes innere Spannungen des Gefüges ausgeglichen werden können, empfiehlt es sich, stark verchromte Werkstücke bei Temperaturen von 180–200° nachzulassen. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen bleibt die Härte des Chromniederschlages bis etwa 350° annähernd konstant. Bei einer Temperatur von ca. 360° lagert sich die harte Modifikation in eine weichere Modifikation um. Mit weiter steigenden Temperaturen nimmt die Härte immer weiter ab. Beim Erhitzen auf über 450° verliert die glänzende Chromschicht allmählich ihre Anlaufbeständigkeit und oxydiert um so stärker, je höher die Temperatur ansteigt. Die technische Hartverchromung kann dort nur

¹⁾ Metal Clean. Finish. 7 (1935) S. 349.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 437/44.

³⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 204 (1937) S. 1654/6.

bedingt verwendet werden, wo die Werkstücke dauernd höchsten Temperaturen ausgesetzt sind.

Das reine elektrolytisch abgeschiedene Chrom hat eine bläulich-weiße Farbe, welche zwischen derjenigen des Platins und der des Silbers liegt. Eine Vernicklung sieht neben der Verchromung gelblich aus und dies um so mehr, je älter die Vernicklung ist, weil Nickel an der Luft im Gegensatz zu Chrom seinen Farbton verändert. Scheinbar verschiedene Tönungen oder Färbungen eines glänzenden oder matten Chromniederschlags sind stets durch die Verschiedenheit der Vorpolierung oder Vormattierung des Untergrundes zu erklären, bei dünnen Niederschlägen auch durch die Farbe des Grundmetalles oder der Zwischenschichten bedingt. Chromniederschläge, die infolge zu hoher Stromdichte oder niedriger Badtemperatur im Bade

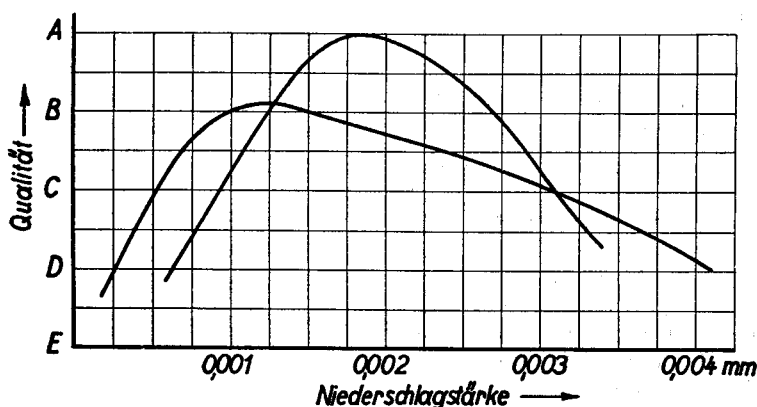


Abb. 405. Steilere Kurve — 400 g/l CrO_3 ; flachere Kurve — 250 g/l CrO_3 .

schon matt ausfallen, zeigen oft nach dem Hochglanzpolieren gegenüber den mit Glanz aus dem Bade herauskommenden Niederschlägen ein dunkles, fahles und bleiernes Aussehen, da die matten Niederschläge wegen ihrer Sprödigkeit nicht mehr auf einwandfreien Hochglanz nachpoliert werden können. Farbunterschiede zeigen sich auch bei der direkten Verchromung von Eisen oder Messing, die sich schwieriger auf Hochglanz polieren lassen als Nickel. Jeder in der Oberfläche verbleibende Riß und jede Unebenheit des Grundmaterials tritt erst nach der Verchromung infolge der verstärkten Reflexion deutlich in Erscheinung und kann durch eine Verchromung nicht überdeckt werden. Unstreitig die hellsten Niederschläge erhält man auf einer gut vorpolierten Nickelunterlage, so daß in dem Nickelchromverfahren der Schlüssel für eine erstklassige Glanzverchromung liegt.

Jeder Galvanotechniker ist geneigt anzunehmen, daß ein galvanischer Überzug um so dichter, porenfreier und damit korrosionsschützender ist, je größer seine Schichtdicke ist. Dies ist bei den Glanzchromniederschlägen der Schmuckverchromung nicht der Fall. Infolge der Wasserstoffaufnahme sind diese Niederschläge außerordentlich spröde und neigen von einer bestimmten Dicke an zum Zerreißen auf der ganzen Oberfläche, wodurch das Schutzvermögen der Überzüge stark herabgesetzt wird. Die Erscheinungen der Rißbildung haben insbesondere E. M. BAKER und A. M. RENTE¹⁾, W. L. PINNER und E. M. BAKER²⁾, W. BLUM³⁾, W. P. BARROWS⁴⁾,

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (1928) S. 337/46.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 55 (1929) S. 315/31.

³⁾ Metal Ind., Lond. 36 (1930) S. 582, 673/4.

⁴⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 72/3.

R. J. WIRSHING¹⁾ und L. WRIGHT²⁾ untersucht, auf deren Originalarbeiten verwiesen sei. Auf Eisen und Nickel ist die Rißbildung weniger ausgeprägt als auf Messing. Ebenso zeichnen sich die konzentrierten Chrombäder vor den verdünnten Lösungen dadurch aus, daß die Chromniederschläge dichter sind und weniger zur Rißbildung neigen. Abb. 405 zeigt für zwei verschiedene Konzentrationen bei 45°, einer Stromdichte von 13 A/dm² und einem Verhältnis CrO₃:SO₄ = 200:1 die Abhängigkeit der Rißbildung oder Porosität von der Niederschlagsstärke. Die innerhalb der Kurven zwischen A und B liegenden Niederschläge sind porenfrei, zwischen B und C sehr gut, zwischen C und D noch brauchbar, zwischen D und E unbrauchbar. Für jede Badtemperatur und Badzusammensetzung gibt es eine bestimmte, beschränkte Schichtstärke mit einem Minimum an Porosität und Rißbildung, die zwischen 0,001 und 0,002 mm liegt.

3. Härte der Chromniederschläge.

Wie wir bei der Besprechung der Abscheidungsformen des Chroms gesehen haben, zeichnen sich die galvanischen Chromniederschläge vor allen anderen Niederschlägen durch ihre große Oberflächenhärte aus. Nach der Mohsschen Härteskala kommt den galvanischen Chromniederschlägen die Härte 9 zu, d. h. ihre Härte ist derjenigen des Korunds gleichwertig, und es ist bekannt, daß ein scharfkantiger, starker Chromniederschlag Glas ritzen kann. Es ist selbstverständlich, daß die verhältnismäßig geringen Schichtstärken der Schmuckverchromung mit einer durchschnittlichen Dicke von 0,0005–0,001 mm niemals einen ausreichenden Schutz gegen mechanische Abnutzung und Verletzung geben können. Wenn das Grundmaterial nicht selbst eine ausreichende Härte besitzt, um einer Deformierung bei mechanischer Beanspruchung zu widerstehen, wird die dünne Chromschicht dem Druck nachgeben und zerkratzen. Auch die stärkeren Chromschichten der technischen Hartverchromung, die gewöhnlich in einer Dicke von 0,02–0,40 mm aufgetragen werden, wirken nur durch ihre Oberflächenhärte, die sich vor allen Dingen bei reibender und gleitender Beanspruchung durch hohe Verschleißfestigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung bemerkbar macht. Bei Werkstücken, die auf Stoß und Druck beansprucht werden, ist neben der Oberflächenhärte vornehmlich die Tiefen Härte und damit die Dicke der aufgelegten Chromschicht von Bedeutung, da die oberflächlich harte Chromschicht bei ungenügender Kernfestigkeit in das weichere Grundmaterial eingedrückt wird, wenn der Chrommantel nicht so dick ist, daß er der Druckbelastung an sich schon standhält. Da das Auflegen derart starker Chromschichten normalerweise nicht mehr wirtschaftlich ist, empfiehlt es sich, alle auf Stoß, Druck oder Zug beanspruchten Werkzeuge vor der Verchromung vorzuhärten und durch Auflegen schwächerer Hartchromschichten nur die Verschleißfestigkeit und Oberflächenhärte zu steigern. Die Ausnutzung der Härte des Chroms ist demnach stets abhängig von der Art der mechanischen Beanspruchung des zu verchromenden Werkstückes. Die galvanische Verchromung kann nicht einfach als Ersatz für die üblichen Härteverfahren angesehen werden. Man sollte deshalb auch nicht von einer „Härtung“ durch einen galvanischen Chromniederschlag sprechen, sondern die Wirkung der Verchromung dadurch zum Ausdruck bringen, daß zahlenmäßige Angaben über die Verschleißfestigkeit und Widerstandsfähigkeit verchromter Werkstücke in Vergleich gesetzt werden zur Leistungszahl des gleichen unverchromten Stückes unter den gleichen Versuchsbedingungen.

Für die Bestimmung der Härte galvanischer Chromniederschläge wurden entsprechend den vorliegenden Schichtstärken die verschiedensten Meßmethoden ent-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 89/92.

²⁾ J. Soc. chem. Ind. 49 (1930) S. 473.

wickelt, die wegen der verschiedenen Versuchsbedingungen unter sich verglichen nur relative Vergleichswerte ergeben. Ungeeignet für die Härtebestimmung der normalen technischen Chromniederschläge sind die Härteprüfapparate nach ROCKWELL, BRINELL oder SHORE¹⁾, da bei der großen Druckbelastung dieser Apparate die Eindringtiefe die Stärke der Chromschicht übersteigt, so daß die Hartchromschicht in das Unterlagsmaterial gedrückt wird und nur die Härte des Grundmaterials bzw. ein Mittelwert gemessen werden kann. Soweit mit diesen Apparaten die Härte des galvanischen Chroms von den einzelnen Forschern bestimmt wurde, wurde die Chromschicht so stark aufgetragen, daß die Dicke der Chromschicht die Eindringtiefe um ein Mehrfaches überstieg.

M. CYMBOLISTE²⁾ bestimmte die Härte von Chromniederschlägen in Stärken von über 0,5 mm mit dem Vickers-Härteprüfer und ermittelte eine Härtezahl H von 400–1000, je nach den Arbeitsbedingungen, unter denen der Chromüberzug niedergeschlagen wurde. Im Laboratorium der Langbein-Pfhanhauser Werke A.-G. wurde durch R. BILFINGER³⁾ an einer großen Zahl von Versuchen die Eignung des VICKERSschen Pyramidenhärteprüfers für die Messung dünner Chromniederschläge überprüft und festgestellt, daß mit diesem Härteprüfer bei einer Maximalbelastung von 0,5–1 kg der Diamantspitze die Oberflächenhärte von Chromschichten über 0,20 mm hinreichend genau bestimmt werden kann. Den Einfluß steigender Druckbelastung auf die Genauigkeit der Messung zeigt nachstehende Zusammenstellung einer durchgeführten Meßreihe der Härte der Chromschicht auf einem nicht gehärteten Eisenbolzen.

Belastung der VICKERSschen Diamantpyramide kg	VICKERS-Härte VH einer bei 50 A/dm ² und 55° hergestellten Chromschicht der Stärke	
	0,55 mm	0,15 mm
1	895 kg/mm ²	895 kg/mm ²
2	875 kg/mm ²	865 kg/mm ²
3	845 kg/mm ²	810 kg/mm ²
5	840 kg/mm ²	735 kg/mm ²
10	725 kg/mm ²	515 kg/mm ²

Bei der Druckbelastung von 1 kg wurden für die Schichtstärke von 0,15 und 0,55 mm die gleichen Härtewerte erhalten, d. h. die wirkliche Oberflächenhärte der Chromschicht gemessen. Schon bei der Belastung von 2 kg unterscheiden sich die Werte, da sich infolge des Durchdrückens der Diamantpyramide schon der Einfluß des Grundmaterials geltend macht. Mit steigender Druckbelastung fallen die ermittelten Härtewerte immer mehr ab, und zwar bei der dünneren Chromschicht viel stärker als bei der dickeren Chromschicht. Rechnet man die mit dem VICKERS-Härteprüfer erhaltenen Härtezahlen von 850–1000 nach der im Teil IV gegebenen Tabelle um, so erreichen die technischen Hartchromschichten eine Oberflächenhärte bis zu 65–68° Rockwellhärte RC.

Schwieriger gestalten sich die Methoden der Härteprüfung schwächerer Chromniederschläge unter 0,02 mm. Man hat hier Methoden entwickelt, die vornehmlich die relative Verschleißfestigkeit feststellen. Beispielsweise läßt man das verchromte Werkstück auf einer reibenden Unterlage wie Schmirgelpapier u. ä. unter Anwendung eines bestimmten Druckes schleifen, bis das Grundmetall zum Vorschein kommt.

¹⁾ Über die Härteprüfverfahren und die Härte der galvanischen Niederschläge verschiedener Metalle ist bei Besprechung der Niederschlagsprüfung (II, E) ausführlich berichtet.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 353/63.

³⁾ Hartverchromungsverfahren (SV.) S. 15.

Aus der Anzahl der Hin- und Herbewegungen zieht man Vergleichsschlüsse auf die Härte, ohne daß damit absolute Werte geschaffen werden können.

So hat R. J. PIERSON¹⁾ die Widerstandsfähigkeit der Chromniederschläge gegen reibende Abnutzung in der Weise bestimmt, daß er das Prüfstück unter bestimmtem Druck (1 kg) gegen eine Schmirgelscheibe von 60 mm Durchmesser und 6 mm Breite preßte und dem Schmirgelrad eine Umfangsgeschwindigkeit von 3,65 m/min gab. Die Schleifdauer bis zur Freilegung des Grundmetalles bei einer stets gleichen Chromschichtstärke von 0,025 mm galt als Maßstab für die Härte. W. MELLE²⁾ schraubt die zylindrischen oder kegelförmigen Probekörper gleicher Form und Größe auf Spindeln und läßt sie mit horizontaler und vertikaler Richtung in Schmirgel laufen. Die Gewichtsunterschiede der Prüfstücke vor und nach dem Verschleißversuch bei verchromten und nicht verchromten Werkstücken werden als relativer Maßstab der Härte in das Verhältnis gesetzt. Eine weitere Meßmethode, die zur Bestimmung der Oberflächenhärte besonders dünner Chromniederschläge ausgebildet wurde, besteht darin, daß feiner Sand aus einer gegebenen Fallhöhe durch eine schmale Öffnung in einem Winkel von 45° auf die verchromte Oberfläche ausläuft, bis die Chromschicht durchgeschleuert ist. Das Gewicht des verbrauchten Sandes ist der Maßstab für die relative Verschleißfähigkeit der Chromschicht.

Für die Härteprüfung dünner Chromniederschläge eignet sich auch die Ritzprüfung, wie sie BIERBAUM für verschiedene Metalle zuerst angewandt hat. Die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. haben durch G. ELSSNER³⁾ eine für die Ritzhärteprüfung von Chromniederschlägen geeignete Apparatur entwickelt, die im Teil II E beschrieben ist.

Die Abscheidungsform und die Härte einer Chromschicht hängen eng zusammen in der Weise, daß die milchige Form stets weich, die glänzende Form hart und die matte Form normalerweise spröde und brüchig ist. Die Ausbildung dieser verschiedenen Modifikationen und damit die Oberflächenhärte eines Chromniederschlags ist abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten, dem Gehalt an Fremdsäure und Leitsalzen, der Konzentration der Chromsäure, dem Gehalt an dreiwertigen Chromsalzen und Fremdmetallen und, die richtige Badzusammensetzung vorausgesetzt, vor allen Dingen von der Arbeitstemperatur und der angewandten Stromdichte. Der Einfluß dieser Faktoren in ihrer gegenseitigen Wechselwirkung soll im folgenden näher untersucht werden, da deren Kenntnis für die praktische Ausübung des Verfahrens von Bedeutung ist. Abb. 406 zeigt die verschiedenen Abscheidungsformen der Chromschicht in Abhängigkeit von der Badtemperatur und Stromdichte für ein Chrombad mit 250 g/l CrO_3 und ein Verhältnis $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 100:1$. Bei steigender Stromdichte und konstanter Temperatur scheidet sich zuerst ein weicher Niederschlag, dann der glänzende, harte Niederschlag und schließlich der matte, spröde und brüchige Niederschlag ab. Die Oberflächenhärte der galvanisch erzeugten Chromschicht steigt bei konstanter Temperatur mit steigender Stromdichte oder bei konstanter Stromdichte mit fallender Temperatur bis zu einem optimalen Wert an und fällt dann wieder ab, da naturgemäß nach Überschreitung der optimalen Grenzzone für die Abscheidung glänzender harter Chromniederschläge in dem grobkörnigen Kristallgefüge der matten Niederschläge die Kohäsionskräfte der einzelnen Kristalle untereinander stark verringert sind und durch die zunehmende Wasserstoffaufnahme der Chromniederschlag brüchig wird. Die günstigsten Arbeitsbedingungen zur Erzielung harter, glänzender Chromniederschläge liegen bei einer Badtemperatur von 50–55° und Stromdichten von 30–50 A/dm².

¹⁾ Metal Clean. Finish. 5 (1933) S. 411/4.

²⁾ Werkstatttechnik 27 (1933) S. 311/4.

³⁾ Galvanotechnik (SV) S. 54/6.

Nach den Untersuchungen von R. J. PIERSON¹⁾ ²⁾ (Abb. 407) besteht für jede Temperatur eine Stromdichte, die eine maximale Härte der Oberfläche ergibt. Unter Veränderung der Stromdichte im SARGENTschen Chrombade fand er für das Maximum der Härte bei einer Badtemperatur von 45° eine Stromdichte von 62 A/dm², bei einer Badtemperatur von 50° eine Stromdichte von 68 A/dm². M. CYMBOLISTE³⁾

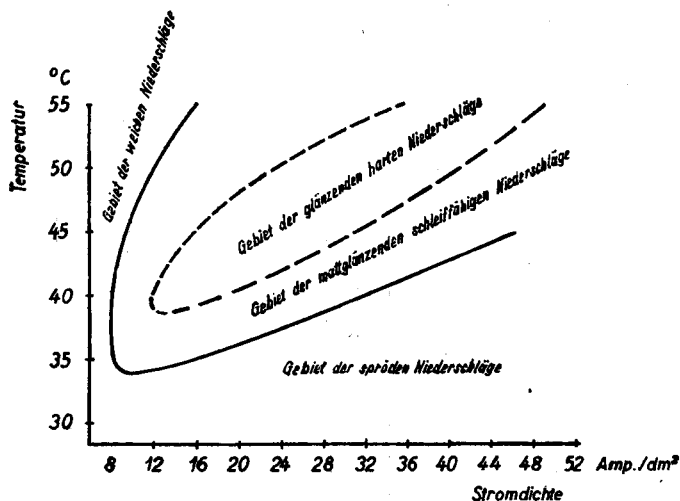


Abb. 406.

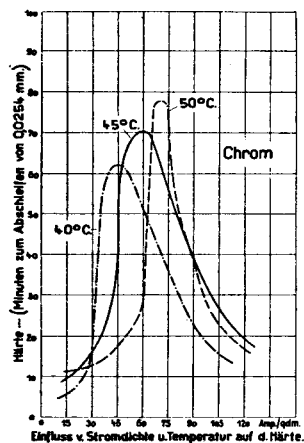


Abb. 407.

stellte fest, daß für ein Chrombad mit 300 g/l CrO₃ und einem Verhältnis CrO₃:SO₄ = 50 das Maximum der erreichbaren Härte für alle Stromdichten im Bereiche der glänzenden Niederschläge bei etwa 50° liegt. Verfasser⁴⁾ fand bei der Feststellung der günstigsten Abscheidungsbedingungen für glänzende Hartchromniederschläge in einem normalen LPW-Hartchrombad mittels des Ritzhärte-Prüfverfahrens die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellte Abhängigkeit der Oberflächenhärte von Temperatur und Stromdichte.

Strom- dichte in A/dm ²	Ritzbreite in mm bei 3 g Belastung und einer Temperatur von			
	30°	40°	45°	50°
10	0,00160	0,00185	0,00192	0,00220
15	—	0,00152	0,00168	0,00180
20	0,00128	0,00136	0,00150	0,00168
30	—	0,00100	—	0,00140
50	—	0,00060	—	0,00100

In Abb. 408 sind die Ergebnisse in Kurvenform dargestellt. Man erkennt, daß bei gleicher Badtemperatur die Härte des Chromniederschlags mit der Stromdichte zunimmt, daß sie aber bei gleichbleibender Stromdichte mit steigender Badtemperatur abnimmt. Zieht man z. B. eine Senkrechte für die Ritzbreite von 0,0016, d. h. für die gleiche relative Härte der Chromschicht, so schneidet diese Linie die Härte-

¹⁾ Metal Clean. Finish. 5 (1933) S. 411/4, 7 (1935) S. 169/72.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 371/7.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 353/63.

⁴⁾ W. PFANHAUSER: Verchromungstechnik (SV) S. 45/6.

kurven der verschiedenen Badtemperaturen bei den verschiedenen Stromdichten, d. h. die gleiche relative Härte einer Chromschicht kann bei verschiedenen Stromdichten erzielt werden, wenn gleichzeitig eine korrespondierende Badtemperatur eingehalten wird.

Weitere Untersuchungen, insbesondere von PIERSON¹⁾, wurden durchgeführt, um den Einfluß der Badkonzentration, sowie des Gehaltes an Fremdsäure, Leitsalzen und Fremdmetallen im Chromelektrolyten auf die Härte des Chromniederschlags nachzuprüfen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der in jedem Chrombad vorhandene Chromchromatgehalt in Mengen von 5–10 g/l Cr_2O_3 die relative Härte des Chromniederschlags erhöht, während bei einem Gehalt von über 15 g/l Cr_2O_3 mit weiter steigendem Gehalt an Chromchromat die Chromniederschläge matt, rauh und brüchig werden. Die Bildung größerer Mengen von

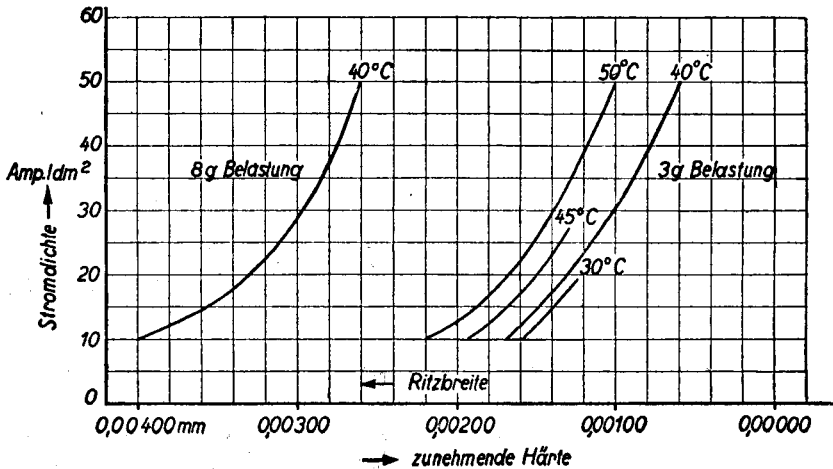


Abb. 408.

Chromchromat muß durch richtige Einstellung des Flächenverhältnisses von Anode zu Kathode²⁾ unbedingt vermieden werden. In gleicher Weise wirkt sich auch die Gegenwart von Eisen oder anderen Fremdmetall-Kationen, wie Aluminium, Zink, Nickel, Cadmium, Kupfer, Natrium usw. im Chromelektrolyten aus. In geringen Mengen wirken diese härtesteigernd, je größer jedoch ihre Konzentration ist, um so matter, spröder oder brüchiger ist der Chromniederschlag und um so höher steigt der Badwiderstand. Besonders die Verunreinigungen der Bäder mit Eisen, die durch anodischen Schluß der Chrombadwanne leicht entstehen, müssen durch sorgfältige Isolierung der Chrombadwanne gegen Erd- und Anodenschluß und wiederholte Nachprüfung dieser Isolierung wirksam verhindert werden.

Der Gehalt an Schwefelsäure im Chrombad beeinflusst die Härte nur indirekt insofern, als erst bei einem bestimmten Gehalt an Fremdsäure überhaupt brauchbare Chromniederschläge erhalten werden können und bei steigendem Schwefelsäuregehalt mit höheren Stromdichten und gleichzeitig mit höheren Temperaturen gearbeitet werden muß. Bei einem Ersatz der Schwefelsäure durch andere wirksame Fremdsäuren unterscheiden sich die Werte der maximal zu erzielenden Härte nicht wesentlich. Die Härte ist — richtige Badzusammensetzung voraus-

¹⁾ Metal Clean. Finish. 6 (1934) S. 353/6, 453/5, 522/5, 557/60; 7 (1935) S. 73/6, 325/8, 385/7, 487/90, 535/8, 587/90.

²⁾ s. Abschnitt „Chrombadanoden“.

gesetzt — vornehmlich eine Funktion von Badtemperatur und Stromdichte. Nitrate, Phosphate, Bromide und ähnliche Säureradikale, die, für sich allein zu Chromsäure zugesetzt, keinen Chromniederschlag ergeben, beeinflussen auch nicht die Härte des Niederschlages bei Gegenwart von wirksamen Fremdsäuren.

Auch die Konzentration des Chrombades ist für die relative Härte des Niederschlages von Bedeutung. Bei steigendem Gehalt des Bades an CrO_3 nimmt die relative Härte des Chromniederschlags bei allen Temperaturen und Stromdichten ab. Für die technischen Hartchrombäder sind deshalb die verdünnteren Bäder den konzentrierteren vorzuziehen, wobei zur Erzielung stets gleicher maximaler Härte beim praktischen Arbeiten die Konzentration des Bades möglichst konstant gehalten werden soll durch Zusatz von Verstärkungssalz bei täglicher Prüfung der Badstärke mit dem Aräometer.

4. Stromausbeute und Dickenwachstum bei der Chromabscheidung.

Entgegen den meisten galvanotechnischen Prozessen, bei denen die kathodische Stromausbeute der Metallabscheidung zwischen 70 und 100% liegt, haben wir bei der Verchromung nur verhältnismäßig geringe Ausbeuten, da der Hauptteil des Arbeitsstromes zur Entwicklung von Wasserstoff verwendet wird und damit für die Metallabscheidung verloren ist. Die Stromausbeute, d. h. der Anteil des angewendeten Stromes, der auf die Chromabscheidung entfällt, ist außerordentlich verschieden und wechselt mit den Arbeitsbedingungen. Die Stromausbeute ist abhängig von

dem Gehalt des Bades an Fremdsäuren und Leitsalzen,
der Konzentration und dem Gehalt an CrO_3 ,
der Arbeitstemperatur und
der angewandten Stromdichte.

Wie früher schon erwähnt, läßt sich aus der wäßrigen Lösung reiner Chromsäure kein metallisches Chrom abscheiden. Erst bei Zugabe von Fremdsäure setzt die Chrommetallabscheidung ein. Der Zusatz von Fremdsäuren muß naturgemäß die Stromausbeute stark beeinflussen. Mit steigendem Zusatz von Fremdsäure steigt bei einer gegebenen Temperatur, Stromdichte und Chromsäurekonzentration die Stromausbeutekurve zunächst steil an, erreicht einen Höchstwert und fällt allmählich wieder auf Null zurück. Die maximale Stromausbeute wird bei Bädern mit verschiedenem CrO_3 -Gehalt unabhängig von Temperatur und Stromdichte stets erhalten, wenn das Verhältnis von $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 100:1,1$ ist. Ein SO_4 -Gehalt der Chrombäder weit über das von LIEBREICH mit 1,2% als Grenze bestimmte Maß hinaus ist äußerst bedenklich, und es kann der Fall eintreten, daß sich infolge Fremdsäureüberschuß überhaupt kein Chrom mehr abscheidet. Die Zugabe von Fremdsäure zu einem Chrombad darf nicht willkürlich vorgenommen werden, sondern nur auf Grund der analytischen Untersuchung des Bades oder der Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes im Chrombad mit dem LPW-Sulfometer.

Als Fremdsäurezusatz für Chrombäder wird vornehmlich Schwefelsäure (in Form der freien Säure oder ihrer Salze) verwendet, doch wurden auch andere wirksame Fremdsäuren wie Flußsäure, Kieselflußsäure usw. allein oder in Verbindung mit geringen Mengen von Schwefelsäure vorgeschlagen. Vergleichende Stromausbeutekurven über den Einfluß der Fluoride im Chrombad haben insbesondere H. F. HARRING und W. P. BARROWS¹⁾ sowie E. MÜLLER und H. DRECHSEL²⁾ aufgestellt. Die

¹⁾ Technol. Pap. U. S. Bur. Stand. Nr. 346 (1927).

²⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 707/13.

Kurven (Abb. 409) aus der Arbeit von MÜLLER und DRECHSEL zeigen das unterschiedliche Verhalten der Stromausbeutekurven für Schwefelsäure und Flußsäure bei Zugabe äquimolarer Mengen jeder der beiden Fremdsäuren bei 40° und 7,5 A/dm². Gemeinsam für beide Säuren ist der Anstieg der Stromausbeute bis zu einem Höchstwert und ein mehr oder weniger langsamer Abfall bei weiterem Zusatz. Im kälteren Bade erreicht die Schwefelsäure einen höheren Stromausbeutewert, im wärmeren

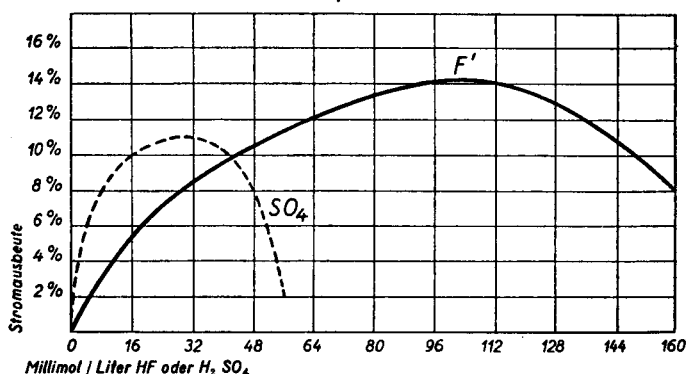
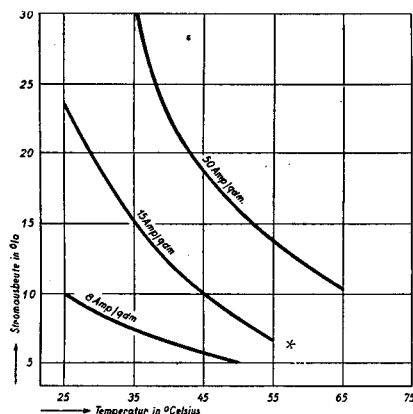


Abb. 409.

Bade umgekehrt die Flußsäure. Die Stromausbeute der Fluoridbäder ist weniger temperaturabhängig, und auch die Konzentrationsgrenzen sind weiter als bei Schwefelsäure. Trotzdem haben sich diese Bäder in der Praxis nur in ganz beschränktem Maße eingeführt. Die mit Fluoriden oder deren komplexen Verbindungen ange-



Abhängigkeit der Stromausbeute von der Badtemperatur bei verschiedenen Stromdichten für 400g CrO₃/liter sind CrO₃:SO₄=100

Abb. 410.

setzten Chrombäder haben den großen Nachteil, daß die Chrombadanoden sehr schnell einen stromundurchlässigen harten Belag erhalten und, vor allen Dingen, daß der Gehalt an Fluoriden oder ihren komplexen Verbindungen analytisch nicht bestimmt werden kann. Bei der Wichtigkeit der genauen Dosierung der Fremdsäure im laufenden Betriebe wird man zur Erleichterung der Betriebskontrolle der Fremdsäure den Vorzug geben, die bei auftretenden Störungen im Chrombade leicht analytisch zu bestimmen ist.

Wie sich für eine bestimmte Badkonzentration, z. B. für ein Chrombad mit einem Gehalt von 400 g/l CrO₃ und CrO₃:SO₄ = 100:1, die Stromausbeuten bei verschiedener Temperatur und Stromdichte gestalten, zeigen die Kurvenbilder

Abb. 410 und 411. Man ersieht daraus die für jedes Chrombad gültige Gesetzmäßigkeit, wonach die Stromausbeute um so höher ist,

1. je niedriger die Badtemperatur,
2. je kleiner die Konzentration an CrO₃,
3. je höher die kathodische Stromdichte,

aber immer unter der Voraussetzung des bestimmten Verhältnisses $\text{CrO}_3:\text{SO}_4$. Daß die dünneren Bäder höhere Stromausbeuten ergeben als konzentriertere, ist eine besondere Eigentümlichkeit der Chromelektrolyte. Sie gibt gleichzeitig die Erklärung für die bessere Stromausbeute bei höheren Stromdichten, indem die Erhöhung der Stromdichte an der Kathode eine Verdünnung der Lösung verursacht, die um so mehr die Stromausbeute beeinflusst, je höher die Stromdichte ist. Die in Betrieb befindlichen Chrombäder enthalten vielfach noch Leit- und Erregersalze. Die Stromausbeute wird nicht verändert durch die Gegenwart geringer Mengen dreiwertiger Chromsalze oder Salze von Fremdmetallen, wie Eisen, Kupfer, Nickel, Alkalien, Erdalkalien usw. Mit steigendem Zusatz dieser Fremdmetalle jedoch geht die Strom-

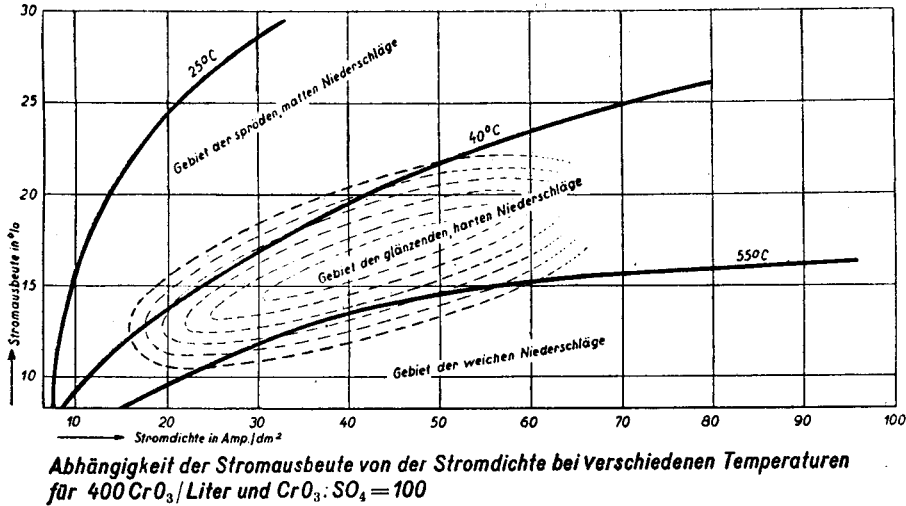


Abb. 411.

ausbeute zurück und der spezifische Badwiderstand steigt stark an, so daß die Anreicherung von Fremdmetallverunreinigungen wie Eisen im Chrombade möglichst verhindert werden muß. Die Chrombäder entsprechen hinsichtlich des Dickenwachstums der allgemein gültigen Formel¹⁾. Aus dieser ist zu ersehen, daß für eine gegebene Badzusammensetzung das Dickenwachstum abhängig ist von der Stromdichte und Stromausbeute. Es wird vergrößert durch alle Faktoren, welche die Stromausbeute erhöhen, so daß zur schnellen Abscheidung dicker Chromschichten alle Arbeitsbedingungen eingehalten werden müssen, die die beste Stromausbeute ergeben und gleichzeitig im Arbeitsintervall der glänzenden harten Chromniederschläge liegen. Die theoretische Abscheidungs menge pro Amperestunde oder das elektrochemische Äquivalent für die Chromabscheidung aus der sechswertigen Stufe ist $0,32 \text{ g/Ah}$ Chrom, das abgeschieden werden müßte, wenn die Stromausbeute 100% wäre. Dies trifft niemals zu. Selbst wenn man die Eigenschaften des Chromniederschlags in physikalischer Beziehung ganz außer Acht lassend bei Temperaturen unter 0° arbeitet, erzielt man unter den günstigsten Verhältnissen Stromausbeuten von nicht wesentlich mehr als 50%. Die Stromausbeuten für die technisch brauchbaren Chromniederschläge schwanken zwischen 10 und 25%. Die effektiven

¹⁾ S. S. 31.

Mengen Chrommetall, die pro Amperestunde praktisch bei den verschiedenen Stromausbeuten abgeschieden werden, sind

bei einer Stromausbeute von 7%	0,0225 g/Ah
9%	0,0290 g/Ah
12%	0,0385 g/Ah
15%	0,0417 g/Ah
18%	0,0580 g/Ah
20%	0,0644 g/Ah
25%	0,0805 g/Ah.

Weiß man, wieviel Gramm Chrom der angewandte Strom abscheidet, und kennt man die Stromdichte, mit der man arbeitet, so läßt sich anhand der Formel die Zeit vorausberechnen, welche zur Erzielung einer bestimmten Niederschlagsstärke nötig ist, vorausgesetzt, daß keine Stromverluste durch Stromaufnahme der Einhängvorrichtungen entstehen.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Abhängigkeit des Dickenwachstums der Chromschicht von der Badtemperatur und Stromdichte mit Angabe der Anzahl Minuten, die erforderlich sind, um eine Chromschicht von 0,0005, 0,001 und 0,01 mm Stärke je nach der angewandten Badtemperatur bei verschiedenen Stromdichten abzuscheiden. Als normale Badkonzentration zum Zwecke der Glanzverchromung ist hierbei ein Bad mit 400 g/l CrO_3 angenommen. In ähnlicher Weise können Tabellen

Badtemperatur	Stromdichte %	Stromausbeute %	Verchromungszeit für eine Schichtstärke von		
			0,0005 mm min	0,001 mm min	0,01 mm min
25°	5	11,2	10,5	21,1	211,0
	10	21,9	2,9	5,8	57,7
	15	27,5	1,6	3,1	31,4
	30	31,0	0,7	1,4	13,5
45°	10	9,8	6,6	13,2	132,0
	15	10,7	4,1	8,1	81,2
	30	15,2	1,4	2,7	27,2
	50	18,3	0,7	1,4	14,2
55°	15	6,5	6,7	13,5	135,0
	30	12,3	1,7	3,4	34,2
	50	14,8	1,1	2,2	21,9
	65	15,4	0,7	1,4	12,9

für das Dickenwachstum und die Expositionszeit für alle anderen Badzusammensetzungen aufgestellt werden, wenn man die Stromausbeutewerte für die verschiedenen Stromdichten und Badtemperaturen bestimmt. Für die speziellen Zwecke der technischen Hartverchromung werden insbesondere die verdünnten Bäder angewendet, um bei den höheren Stromdichten und Badtemperaturen das Dickenwachstum der Chromniederschläge möglichst zu beschleunigen. Ist für eine bestimmte Verchromungsarbeit die notwendige Niederschlagszeit in Verbindung mit allen übrigen Konstanten festgelegt, so muß der Galvaniseur diese Verchromungszeiten genau einhalten, wenn eine stets gleiche, für den besonderen Zweck festgesetzte Menge metallischen Chroms pro Flächeneinheit oder pro Arbeitsstück aufgetragen werden soll. Je länger die angesetzte Verchromungszeit, um so weniger wichtig ist indessen die ganz genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Expositionszeit.

Wird beispielsweise in einer Besteckfabrik unter Einhaltung einer Stromdichte von 10 A/dm^2 1 Stunde lang verchromt, so kommt es auf einige Minuten Fehler beim Ein- und Aushängen nicht so sehr an, als wenn etwa bei 20 A/dm^2 Stromdichte nur mit 20 Minuten Verchromungsdauer gearbeitet wird.

Im ersten Falle gibt eine Minute Zeitfehler nur einen Fehler im Niederschlagsgewicht von $\frac{1}{60}$ oder $1,65\%$, im zweiten Fall macht ein Zeitfehler von 1 Minute bei 20 Minuten Verchromungszeit schon 5% des Gesamtniederschlagsgewichtes aus. Noch fühlbarer werden Zeitfehler bei den im Nickelchromverfahren üblichen kurzen Verchromungszeiten von 3 oder 5 Minuten, weshalb die Zeitkontrolle hier ganz besondere Aufmerksamkeit erfordert. Geeignete Kontrollinstrumente sind die Bäderuhren, die meist mit Klingel- oder Lampensignal ausgerüstet sind. Ganz automatisch erfolgt die Zeitkontrolle in den Wander- und Ringbädern oder Vollautomaten, die durch ihr konstantes Umlaufstempo die größte Gewähr für absolute Gleichmäßigkeit der Niederschlagsmengen ergeben.

5. Streuvermögen und Tiefenwirkung der Chrombäder.

Es ist aus dem Vorhergesagten bekannt, daß sich Chrom unter den verschiedenen Arbeitsbedingungen stets nur bei Einhaltung einer gewissen Minimalstromdichte abscheidet. Liegt ein kompliziert geformter Gegenstand mit teilweise bevorzugt liegenden Oberflächenpartien vor, so erhalten die der Anode näher liegenden Teile stets eine größere Anzahl Stromlinien als die entfernter liegenden Oberflächenpartien. Sie absorbieren von der dem Bad zugeführten Stromstärke den Hauptanteil, welcher so groß sein kann, daß einmal die weniger bevorzugten Teile der Kathode nur eine Stromstärke erhalten, die die untere Stromdichtengrenze unterschreitet und damit überhaupt kein Chrom mehr abscheidet, oder daß andererseits an den bevorzugten Stellen die Stromdichte so groß wird, daß infolge Überschreitung der oberen Stromdichtengrenze für die Abscheidung glänzender Niederschläge nur ein matter oder gar verbrannter Niederschlag erhalten wird. Die Hauptursache für das geringe Streuvermögen der Chrombäder liegt in der starken Beeinflussung der Stromausbeute durch die Stromdichte und deren Zunahme mit steigender Stromdichte im Gegensatz zu allen anderen Metallabscheidungsprozessen. Die Verhältnisse der Tiefenstreuung in Chrombädern und ihre Untersuchungsmethoden wurden insbesondere von H. L. FARBER und W. BLUM¹⁾ überprüft und vom Verfasser²⁾ ausführlich beschrieben³⁾. Die Untersuchungen der amerikanischen Forscher, die sich mit den Erfahrungen des Verfassers decken, lassen sich in folgenden Richtlinien zusammenfassen:

Die Tiefenwirkung eines Chrombades wird bestimmt durch das Verhältnis der kathodischen Stromausbeute bei der maximalen und minimalen Stromdichte. Erhöhung der Badtemperatur verringert die Tiefenwirkung, Erhöhung der Stromdichte verbessert sie. Werden Temperatur und Stromdichte gesteigert, so wird die Tiefenwirkung besser.

Das Verhältnis $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 200$ ergibt eine bessere Tiefenwirkung, als das Verhältnis $\text{CrO}_3:\text{SO}_4 = 100$ oder 50 . Ein kleiner Gehalt an dreiwertigen Chromverbindungen ist ohne Einfluß, größere Mengen verbessern die Tiefenwirkung. Da sie aber gleichzeitig die Leitfähigkeit und das Glanzintervall verringern, sind sie kein wünschenswerter Bestandteil. Eisen hat den gleichen Einfluß wie das dreiwertige Chrom, wirkt sich aber noch ungünstiger auf die Leitfähigkeit und das Glanzintervall aus.

¹⁾ Bur. Stand. J. Res. 4 (1930) S. 27/53.

²⁾ W. PFANHAUSER: Verchromungstechnik (SV.) S. 60/76.

³⁾ S. a. S. 36.

Die Tiefenwirkung ist auf hochglanzpolierten Metallen weit besser als auf matten Flächen. An sandstrahlmattierten Flächen ist sie ganz gering als Folge der Verschiebung des Knickpunktes durch die Gestaltung der Kathodenoberfläche¹⁾.

Allgemein beobachtet man, daß das Arbeitsintervall, d. h. das Verhältnis der maximalen und minimalen Stromdichte für die Abscheidung glänzender Chromniederschläge und damit indirekt die Tiefenstreuung bei Kupfer und Messing größer ist als bei Gegenständen aus Nickel oder Stahl. Der Grund hierzu liegt in der Überspannung des Wasserstoffs an dem betreffenden Kathodenmaterial, das sich um so leichter verchromen läßt, je höher die Überspannung ist. Auf polierten Nickelniederschlägen ist die Tiefenstreuung des Chrombades schlechter als auf mattem, unpoliertem Nickel; sie ist am größten auf den hochglänzenden feinkörnigen Nickelniederschlägen der Glanznickelbäder, wenn diese Nickelschicht vor der Verchromung überhaupt nicht an einer Schwabbel überpoliert wird. Eisen, Stahl und Nickel werden bei stromloser Berührung mit Chromsäurelösung sehr schnell passiv, wodurch das Potential an der Kathodenfläche so verändert wird, daß wegen Verschlechterung der Streuung eine höhere Spannung aufgewendet werden muß, um überhaupt zur Chromabscheidung zu kommen. Um die Passivierung der Kathodenoberflächen zu verhindern, werden die Werkstücke „unter Strom“ in das Chrombad eingetaucht und die Stromdichte so groß gewählt, daß im Moment des Einbringens auf allen Flächen das Chrompotential erreicht ist und die Chromabscheidung einsetzt. Bei profilierten Gegenständen wird zur Vergrößerung der Tiefenstreuung auch mit „starkem Strom gedeckt“, d. h. man wendet auf die kurze Zeit von $\frac{1}{2}$ –1 Minute als ersten Stromstoß eine so große Stromstärke an, daß auch an den von den Stromlinien schwieriger getroffenen Kathodenflächen die untere Stromdichtegrenze für die Abscheidung eines glänzenden Chromniederschlages erreicht wird. Nach dieser kurzen Zeit des Deckens und Erreichens des Chrompotentials an den weniger bevorzugten Stellen geht man mit der Stromstärke wieder herunter, so daß die durch das Arbeitsintervall gegebene obere Stromdichtegrenze für die Abscheidung glänzender Chromniederschläge nirgends überschritten wird.

Parallel mit der Tiefenwirkung oder dem Streuvermögen geht auch das Deckvermögen der Chromniederschläge, d. h. die Fähigkeit der Chrombäder, in die Ecken der Werkstücke zu arbeiten. Für die Untersuchung des Deckvermögens eignen sich die mit gewinkelten Kathoden arbeitenden Verfahren²⁾.

Bei der technischen Hartverchromung muß die Tiefenstreuung des Chrombades naturgemäß berücksichtigt werden, da bei ungleich verteilten Stromdichten nicht nur die Härte, sondern auch die Stärke des Niederschlages pro Flächeneinheit stark wechselt. Die der Anode näherliegenden Kathodenflächen erhalten stets eine stärkere Chromschicht als die weiter entfernten Stellen. Die Stärke der Chromschicht pro Flächeneinheit ist um so ungleichmäßiger, je profilierter oder breitflächiger das Werkstück ist, und je länger die Expositionszeit ausgedehnt wird. An Kanten und Ecken findet stets eine Stromlinienhäufung statt, die sich dahin auswirken kann, daß die Kanten nicht nur abgerundet werden, sondern daß sich sogar knollige Auswüchse bilden, die infolge ihrer Sprödigkeit ausbrechen. Um beim Verchromen profilierter Gegenstände bei gleichzeitiger Erzielung einer glänzenden, harten Oberfläche eine möglichst gleichmäßig dicke Chromschicht zu erhalten, muß man durch geeignete Anordnung der Anoden gegenüber der zu verchromenden Kathodenfläche eine gleichmäßige Stromlinienverteilung zu schaffen versuchen. Dies erreicht man insbesondere bei Hohlkörpern und Bohrungen durch Profil- oder Hilfsanoden, die in ihrer Form der Oberfläche des zu verchromenden Werkstückes nachgebildet sind,

¹⁾ W. PFANHAUSER u. G. ELSNER: Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 874/86.

²⁾ S. S. 36.

so daß überall der Abstand zwischen Anoden- und Warenoberfläche gleich ist. Bei weniger profilierten Gegenständen wird eine gleichmäßigere Stromlinienverteilung auch erzielt durch Vergrößerung der Entfernung zwischen Ware und Anoden oder durch Bewegung oder Drehen der zu verchromenden Werkstücke.

III. Die Verchromung im allgemeinen.

1. Anoden für Chrombäder.

Während in den meisten galvanischen Bädern lösliche Anoden aus dem gleichen Metall verwendet werden, welches auf der Kathode als Überzug niedergeschlagen wird, werden in Chrombädern unlösliche Anoden benutzt und das durch die Elektrolyse niedergeschlagene Chrommetall durch Zusatz von Chromsäure mit oder ohne Beimischungen wieder ersetzt. Es ist die Aufgabe des geeigneten Anodenmaterials, die Elektrolytzusammensetzung möglichst auf Monate hinaus konstant zu halten, damit sich der Chromniederschlag in gleichmäßiger Form abscheidet. Nach R. SCHNEIDEWIND¹⁾²⁾ muß eine für die Verchromung geeignete Anode eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und ein festhaftendes, seinerseits elektrisch gut leitendes Oxyd bilden. Die Anode und das Oxyd müssen in der Chromsäurelösung unlöslich, die Überspannung des Sauerstoffes sowohl am Anodenmetall als auch an seinem Oxyd hoch sein. Reinblei- oder Hartbleianoden mit 5–10% Antimon kommen diesen Bedingungen am nächsten und werden infolgedessen heute fast ausschließlich in der Verchromungstechnik verwendet. Andere Anodenmetalle wie Eisen, Stahl, Nickel, Ferrosilicium oder Kohle, die ebenfalls in Vorschlag gebracht wurden, konnten sich nicht einführen, da alle diese Metalle bei der anodischen Polarisierung mehr oder weniger in Lösung gehen, und da vor allen Dingen das Aufoxydationsvermögen der dreiwertigen Chromsalze zu Chromsäure viel zu gering ist, um eine Anreicherung des Chromelektrolyten an Chromchromat zu verhindern. Die Löslichkeit der verschiedenen Metalle nach Versuchen von O. P. WATTS³⁾ ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

Anodenmaterial	Gelöste Menge in g/Ah
Chrom	0,371
Ferrochrom	0,324
Nichtrostender Stahl	0,383
Stahl	0,0084
Nickel	0,062
Nickelchrom	0,663
Ferrochromsilicium	0,740
Duriron	0,0135

Hartbleianoden werden sowohl stromlos im Bade hängend als auch bei Stromdurchgang nur unmerklich angegriffen und sind sehr lange Zeit verwendungsfähig. Weichbleianoden müssen nach dem Einhängen in das Chrombad anodisch oxydiert werden, damit sie sich mit einer dünnen Bleisuperoxydschicht überziehen, die ein Auflösen der Reinbleianoden im Chrombade verhindert. Das sich an den Bleianoden bildende gelbrote Bleichromat ist für das Arbeiten eines Chrombades ohne Einfluß, da es infolge seines hohen spezifischen Gewichtes als unlöslicher Schlamm auf den Boden des Chrombades fällt. Die ordnungsgemäß arbeitenden Chrombadanoden müssen die braunschwarze Farbe des bei der anodischen Oxydation gebildeten

¹⁾ Engng. Res. Bull. (1928) Nr. 10 S. 7/141.

²⁾ R. SCHNEIDEWIND u. S. F. URBAN: Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 457/90.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 177/87.

Bleisuperoxydes zeigen. Im Laufe der Zeit, besonders wenn die Anoden am Abend nicht aus dem Chrombad herausgenommen werden, bildet sich auf den Anoden durch die chemische Einwirkung der Chromsäure ein stromundurchlässiger harter Belag von rotgelbem Bleichromat, der die gleichmäßige Chromabscheidung verhindert. Die Anoden sollen deshalb wöchentlich wenigstens einmal aus dem Bade herausgenommen und mit einer Stahlbürste oder einem scharfen Schaber gereinigt werden, bis die blanke Bleioberfläche wieder zum Vorschein kommt. Durch diese rein mechanische Reinigung werden die Anoden naturgemäß im Laufe der Zeit abgenutzt. Die Reinigung der Bleianoden kann auch in einfacher Weise mit einem von den Langbein-Pfannhauser Werken A.-G., Leipzig entwickelten elektrolytischen Reinigungsbad vorgenommen werden, das selbst dicke harte Beläge auf den Bleianoden so auflockert, daß sie mühelos beseitigt werden können.

Form und Größe der Bleianoden sind für die Metallabscheidung von ganz besonderer Bedeutung, da durch sie erst die notwendige Konstanthaltung des Verhältnisses $\text{CrO}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ erreicht wird. Wie wir gesehen haben, bilden sich an der Kathode bei der teilweisen Reduktion der Chromsäure auch dreiwertige Chromverbindungen, die in größeren Mengen des Glanzintervall stark einengen und den Badwiderstand in unerwünschter Weise erhöhen.

Wird nun eine bestimmte Anodenstromdichte eingehalten, so werden die dreiwertigen Chromverbindungen an der Bleianode wieder zu Chromsäure aufoxydiert und ein konstantes Verhältnis der 3- und 6-wertigen Chromverbindungen aufrechterhalten. Bei großer Anodenfläche, d. h. kleiner Anodenstromdichte, ist die Oxydationswirkung stets gegeben. Ist die Anodenfläche jedoch zu klein, d. h. die Anodenstromdichte viel zu hoch, so sinkt die Oxydationswirkung, und die dreiwertigen, kathodisch gebildeten Chromverbindungen können so stark anwachsen, daß die Tiefenwirkung des Chrombades ungenügend wird. Bei Verwendung von Hartbleianoden ist das günstigste Verhältnis von Kathodenfläche zu Anodenfläche 1:1 bis 1:3, wobei sich je nach der Arbeitstemperatur ein konstanter Gehalt an 3-wertigen Chromsalzen zwischen 5 und 10 g/l Cr_2O_3 einstellt. Hat sich in einem Chrombad ein unliebsamer Überschuß von dreiwertigen Chromsalzen gebildet, beispielsweise bei der laufenden Innenverchromung von Hohlkörpern und ihrem zwangsläufig ungünstigen Anodenverhältnis oder bei der Verwendung ungeeigneter Deckschichtenöle, so kann man den überschüssigen Gehalt an dreiwertigen Chromsalzen im Chrombad selbst wieder zu Chromsäure aufoxydieren, indem man möglichst große Anoden aus Hartblei einer Anzahl schmaler Kupferstreifen als Kathoden im Bade gegenüberhängt und die Kupferkathodenstreifen noch in poröse, mit Chrombadlösung gefüllte Diaphragmen einbaut. Die Anoden werden mit einer Stromdichte von höchstens 1 A/dm² belastet, und das Bad mehrere Tage bei einer Badtemperatur von 50–60° durchgearbeitet, wobei an der großen Anodenfläche pro Amperestunde ca. 0,3 g dreiwertiges Cr_2O_3 zu Chromsäure aufoxydiert wird. Die an Chromchromaten stark angereicherte Lösung des Diaphragmas wird nach Beendigung des Versuches ausgeschüttet und vernichtet¹⁾.

2. Fehlerhafte Chromniederschläge.

Das Verchromen erfordert viel praktische Erfahrungen in der Einhängetechnik und genaue Einhaltung der Arbeitsbedingungen. Die erfahrungsgemäß am häufigsten vorkommenden Fehlresultate sind teils bedingt durch unrichtige Einhängemethoden oder Kontaktfehler, teils durch ungenügende Beachtung der vorgeschriebenen Arbeitsbedingungen, durch Fehler beim Entfetten und Dekapieren oder durch

¹⁾ PFANHAUSER: Verchromungstechnik (SV.) S. 99/102.

mangelhafte Ausführung einer Zwischenschicht. Man muß unterscheiden zwischen der Ausführung der Glanzverchromung, die hauptsächlich wegen des Überzugseffektes in dünner Schicht aufgelegt wird, und der technischen Hartverchromung in stärkeren Schichten.

a) Fehlerhafte Niederschläge bei der Glanzverchromung. 1. Unverchromte Stellen sind stets ein Zeichen, daß die Tiefenwirkung im Bade nicht ausreicht, um bei der angewendeten Stromdichte Chrom abzuschcheiden. Die angewendete Stromdichte ist zu klein, das Bad zu heiß oder die Elektrodenentfernung zu gering. Unverchromte Stellen entstehen auch, wenn das Werkstück oder auch die ihm gegenüberstehende Anode keinen oder ungenügenden Kontakt hat, oder wenn die Werkstücke im Chrombade zu eng aneinander eingehängt werden und sich gegenseitig abblenden. Unverchromte Zonen rings um Löcher und Bohrungen haben ihre Ursache in der starken Wasserstoffsprudelung, welche den Stromdurchgang in unmittelbarer Nähe solcher Durchbrechungen unterbricht. Sie müssen deshalb mit Gummi oder Kunstpreßstoff verschlossen werden.

2. Teils glänzende, teils matte bis verbrannte Chromniederschläge in einer Badbeschickung oder an einzelnen Stellen sind stets das Zeichen dafür, daß stellenweise infolge zu hoher Stromdichte die obere Stromdichtegrenze für die Abscheidung glänzender Chromniederschläge überschritten wurde. Die gewählte Strombelastung war zu groß oder die Badtemperatur zu niedrig. Man achte auf ein möglichst homogenes Stromlinienfeld, verwende Stromblenden in der passenden Anordnung oder hänge die Anoden weiter weg.

3. Fleckige, matte Chromniederschläge, nicht auf vorspringenden Kanten oder Spitzen, sondern auf beliebigen Flächen eines Gegenstandes sind meist die Folge der Verchromung unreiner Grundflächen. Man trifft dies besonders bei vernickelten Gegenständen, die beim Nachpolieren der Nickelschicht zu heiß wurden, so daß sich eine dem Auge unsichtbare Oxydschicht einbrennt, die die Veranlassung gibt für matte Flecken bei der Verchromung. Die an einer Schwabbel mit großem Durchmesser vorgepolierten vernickelten Gegenstände müssen nach dem Erkalten an einer kleineren Schwabbel mit trockenem Wiener Kalk nochmals überglänzt werden. In gleicher Weise müssen hochglanzpolierte, vernickelte Gegenstände vor dem Einhängen in das Chrombad nachgeglänzt werden, wenn diese längere Zeit auf Lager gelegen haben. Flecke entstehen auch, wenn bei der elektrolytischen Entfettung die hochglanzpolierten, zu verchromenden Gegenstände nicht genügend gespült werden, oder wenn bei der trockenen Einhängung der Gegenstände aus Versehen Wassertropfen an einigen Stellen haften. Matte Verchromungen werden bei großflächigen Gegenständen auch beobachtet, wenn diese, besonders im Winter, zu kalt ins Bad eingehängt werden, da die Badtemperatur an der Grenzfläche Werkstück — Badlösung dadurch plötzlich herabgesetzt wird. Matte Niederschläge werden ebenfalls erhalten, wenn der Strom unterbrochen oder das Werkstück zum Nachsehen aus dem Bade herausgehoben, abgespült und ein zweites Mal eingehängt wird.

4. Regenbogenfarbige, braune Flecken treten besonders häufig auf und sind stets die Folge eines zu geringen Gehaltes des Bades an Fremdsäure. Ehe man aber z. B. Schwefelsäure in beliebiger Menge zusetzt, untersuche man den Schwefelsäuregehalt und stimme die erforderliche Schwefelsäuremenge nach dem Meßergebnis genau ab. Ohne eine Baduntersuchung durchzuführen, kann man beim Auftreten brauner Flecken in einem handelsüblichen Chrombad von 30–32° Bé zunächst 20–30 cm³ Schwefelsäure von 66° Bé auf 100 Liter Bad zusetzen, ohne befürchten zu müssen, daß das Bad übersäuert wird. Braune bis graue Niederschläge beobachtet man auch, wenn das Chrombad größere Mengen von Eisen oder Chromchromat gelöst enthält. Der Chromchromat- und Eisengehalt kann nur durch die chemische

Analyse festgestellt werden und läßt sich nur schwierig aus dem Chrombad wieder entfernen.

5. Die Niederschläge erscheinen nur langsam; das Bad läßt trotz normaler Badspannung nicht genügend Strom durch. Diese Erscheinung tritt auf, wenn die Anoden mit Bleichromat stark belegt sind und den Stromdurchgang behindern. Es empfiehlt sich, die Anoden wöchentlich einmal zu reinigen. Auch ein zu hoher Schwefelsäuregehalt im Chrombade verlangsamt die Abscheidungsgeschwindigkeit, da mit steigendem Schwefelsäuregehalt die Stromausbeute bis auf Null absinkt. Man kontrolliert den Schwefelsäuregehalt mit dem LPW-Sulfometer und fällt die überschüssige Schwefelsäure durch Abkochen des Bades mit einem Bariumsalz aus, das man sich von einer galvanotechnischen Spezialfirma besorgt.

6. Die Niederschläge werden rau und lassen sich nicht polieren, wenn die Chrombäder mit festen kolloidalen Substanzen verunreinigt sind, sei es, daß Holz- oder Gewebeteile ungeeigneter Einhänge- oder Isoliermaterialien teilweise verkohlt im Bade suspendiert sind, oder daß unreine, mit Zink oder Arsen legierte Bleianoden verwendet wurden. Diese Schwebekörper wandern durch Kataphorese zur Kathode und werden vom Chrom überwachsen. Man läßt das Bad ohne Stromdurchgang mehrere Tage absitzen, hebert die Lösung ab und filtriert den Bodensatz durch Glaswolle.

7. Die Niederschläge blättern ab. Diese Erscheinung tritt besonders bei der Verchromung auf Nickelzwischen-schichten auf, wenn die Stromdichte zu hoch ist, oder wenn die Verchromungszeit zu lange ausgedehnt wurde. Der bei der Verchromung sich entwickelnde Wasserstoff wird bekanntlich auch von der Zwischenschicht aufgenommen und macht diese spröde und brüchig, und zwar um so mehr, je dünner die Nickelschicht aufgetragen wird. Für nachfolgende Verchromung muß die Nickelschicht wasserstoffarm und elastisch sein und so stark aufgetragen werden, daß sie den bei der Verchromung entstehenden Wasserstoff aufnehmen kann, ohne aufzureißen oder abzublättern. Sorgfältigste Entfettung vor der Vernicklung ist zu beachten, die p_H -Zahl des Nickelbades auf 5,4–5,8 einzustellen, alkalische oder stark saure Reaktion des Nickelbades zu vermeiden. Bei Stromunterbrechung im Nickelbad bildet sich eine Nickeldoppelschicht, die bei der nachfolgenden Verchromung stets abrollt.

b) Fehlerhafte Niederschläge bei der technischen Hartverchromung. Eine ausführliche Zusammenstellung der möglichen Fehler bei der technischen Hartverchromung, ihrer Ursachen und Beseitigung hat R. BILFINGER¹⁾ gebracht. Die hauptsächlichsten Fehler werden im folgenden zusammengefaßt:

1. Der Chromniederschlag ist milchig und nicht hart, wenn die Temperatur des Bades zu hoch oder die Stromdichte zu niedrig ist.

2. Der Chromniederschlag ist auf der ganzen Fläche spröde und platzt auf, wenn die Badtemperatur zu niedrig oder die Stromdichte zu hoch war. Das Werkstück wurde überhärtet oder beim Schleifen überhitzt. Auch wenn die blau anlaufenden Flächen nochmals überbürstet oder überschleifen werden, hat sich das Gefüge so verändert, daß der Chromüberzug nicht mehr haftet.

3. Der Chromniederschlag blättert im Chrombad oder beim Schleifen ab, wenn das Werkstück nicht sorgfältig entfettet oder im Vorbereitungsbad zu kurz oder zu lange aufgeraut wurde, wobei bei stark gekohlten Stählen oft ein loser körniger Graphit ausgeschieden wird. Das Werkstück ist überhärtet oder das Grundmaterial ist für die Hartverchromung überhaupt ungeeignet. Legierungs-

¹⁾ Hartverchromungsverfahren (SV.) S. 89/93.

stähle mit besonders hohem Chromgehalt werden zweckmäßig in Schwefelsäure oder Salzsäure anodisch aufgeraut. Springt die Chromschicht beim Nachschleifen aus, so war die Schleifscheibe zu hart oder die Schleifscheibengeschwindigkeit zu groß. Blättert der Chromniederschlag in Form von Schichten oder Ringen aus, so wurde der Strom während der Verchromung unterbrochen, und das Werkstück hing längere Zeit stromlos im Bade; oder die Temperatur des Bades und die Stromdichte sind abwechselnd gestiegen und gefallen, oder während des Arbeitens wurde kaltes Wasser dem Bade zugesetzt. In allen diesen Fällen bilden sich Doppelschichten aus, die aufeinander nicht haften und bei mechanischer Beanspruchung abblättern.

4. Der Chromniederschlag ist rau, matt oder sandig auf der ganzen Fläche und läßt sich nicht nachschleifen, wenn die Badtemperatur zu niedrig oder die Stromdichte zu hoch ist, oder wenn der Metallgehalt des Bades oder auch der Gehalt an Fremdsäure zu niedrig ist. Das Grundmaterial ist oft schon rau oder porös und enthält durch unsachgemäße Härtung Graphitnester, die durch den Chromniederschlag nicht überdeckt werden, sondern die Veranlassung für rauhe Chromniederschläge sind. Ebenso soll kurz vor oder während der Exponierung der Bodenschlamm des Bades nicht aufgerührt werden, da sonst feste oder kolloidale Schwebekörper durch Kataphorese zur Kathode wandern und in rauher, sandiger Form von dem Chromüberzug überwachsen werden. Rauhe, matte Chromniederschläge werden auch erhalten, wenn der Elektrolyt durch Chromchromat oder Fremdmetall, insbesondere Eisen, in größeren Mengen verunreinigt wurde.

5. Der Chromniederschlag zeigt über die Oberfläche verteilt Löcher und kegelförmige Vertiefungen, wenn das Grundmaterial vor der Verchromung porös und rissig war. Die Härtevorschriften müssen genau eingehalten und Poren und Vertiefungen vor der Verchromung vollständig abgeschliffen werden. Poren und Löcher entstehen auch dadurch, daß der bei der Verchromung entstehende Wasserstoff sich bei ungeeigneter Einhängung auf der Oberfläche in feinen Gasbläschen festsetzt, die von Chrom umwachsen werden. Die Werkstücke müssen deshalb stets senkrecht oder leicht geneigt in das Bad eingehängt und gegebenenfalls während der Verchromung dauernd gedreht werden, wenn man nicht durch zeitweises Heben und Senken der Warenstange die Gasbläschen abstoßen kann.

6. An Ecken und Kanten zeigt sich eine starke Wulstbildung, die beim Schleifen ausbricht. Der Chromniederschlag ist durch Stromlinienhäufung an den Kanten und Ecken spröde und brüchig. Man setzt die Stromdichte herab oder arbeitet mit Blendringen oder Blendscheiben, die die Randstromlinien abfangen und ablenken.

7. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist zu klein und der Chromniederschlag auf der ganzen Fläche zu schwach, wenn infolge falscher Berechnung der Oberfläche mit zu niedriger Stromdichte gearbeitet wird oder infolge ungenügender Abdeckung der Einhängvorrichtung und der nicht zu verchromenden Flächen nicht in Rechnung gestellte Stromverluste entstehen, oder wenn die Leitungsquerschnitte und Stromzuführungen im Bade zu schwach sind. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist auch herabgesetzt, wenn die Konzentration des Bades oder vor allem der Gehalt des Bades an Fremdsäure zu groß ist. Die Badzusammensetzung muß deshalb wiederholt nachgeprüft werden.

8. Risse und Sprünge im Werkstück zeigen sich nach der Verchromung oder im Gebrauch, wenn der Gegenstand bei seiner Herstellung nicht sachgemäß nachgelassen und überhärtet wurde. Härtespannungen sind schon vor der Verchromung durch Nachlassen im Ölbad zu beseitigen. Bei der Wiederverchromung mißlungener Gegenstände wird zuweilen beobachtet, daß die Chromschicht auf der nachpolierten Oberfläche nicht mehr haftet, oder daß sich selbst bei hohen Strom-

ichten überhaupt kein Chrom mehr abscheidet, was insbesondere bei Eisen und Gußeisen vorkommt. Durch die anodische Behandlung im Entchromungsbad nimmt das Material soviel gasförmigen Sauerstoff auf, daß das oberflächliche Kristallgefüge vollständig passiv wird. Solche Gegenstände werden am besten im Ölbad oder in einem Trockenschrank auf 200–250° erwärmt, die Oberfläche 0,01–0,02 mm stark unterschleift und erst dann ein zweites Mal verchromt.

3. Betriebskontrolle der Chrombäder.

Aus allem Vorhergesagten geht hervor, wie ungemein wichtig es ist, alle bei der Verchromung maßgebenden Momente gleichzeitig zu berücksichtigen, um einwandfreie Niederschläge zu erhalten. Die laufende Betriebskontrolle eines Chrombades erstreckt sich auf die Einhaltung einer konstanten Badtemperatur und der richtigen Stromstärke, sowie die Erhaltung einer konstanten Badzusammensetzung. Da bei den erwärmten Chrombädern durch den Exhaustor im Laufe des Tages viel Wasser verdunstet, muß der Flüssigkeitsspiegel am Abend durch Zugabe von erwärmtem Wasser, zweckmäßigerweise dem Spülwasser der ersten Wasserspülwanne, auf seine ursprüngliche Höhe aufgefüllt werden. Zur Konstanthaltung der Badkonzentration ist die Baddichte täglich oder mindestens wöchentlich mit einem Aräometer zu messen und bei Rückgang der Konzentration durch Zugabe von Verstärkungssalz auf den Sollwert zu bringen.

1 kg Chrommetall entspricht 2 kg Chromsäure. Das Messen der Badkonzentration soll mit dem Aräometer nicht im Chrombad, sondern in einem Standzylinder nach Abkühlen des Bades auf Zimmertemperatur vorgenommen werden. Zur Erhöhung der Baddichte um jeweils 1° Bé werden nach einer annähernd gültigen Regel auf 100 Liter Bad 1,75 kg Chromsäure zugesetzt. Will man den CrO_3 -Gehalt einer Chromsäurelösung aus ihrem spezifischen Gewicht oder der Baumézahl bei 20° ermitteln, so kann man sich der nachfolgenden Tabelle bedienen:

Spez. Gewicht bei 20°	Baumézahl bei 20° °Bé	Gehalt der Lösung an CrO_3 g/l	Spez. Gewicht bei 20°	Baumézahl bei 20° °Bé	Gehalt der Lösung an CrO_3 g/l
1,14	18	200	1,23	27	330
1,16	20	225	1,25	29	360
1,18	22	250	1,27	31	390
1,21	25	300	1,29	33	420

Die Werte der Tabelle gelten streng genommen nur für Chrombadlösungen, die vornehmlich CrO_3 und H_2SO_4 enthalten. Bei älteren Bädern, die meist mehr oder weniger durch Eisen oder Chromchromat verunreinigt sind, wirken sich diese Verunreinigungen in der Badschwere aus, so daß mit dem Aräometer eine höhere Baumézahl gemessen wird, als dem wirklichen CrO_3 -Gehalt entspricht.

Neben der steten Kontrolle der Chromsäurekonzentration sollte die Betriebskontrolle die laufende Bestimmung des die Chromausscheidung regulierenden Gehaltes an Fremdsäure umfassen, die besonders nach dem Zusatz von Verstärkungssalz durchgeführt werden muß. Für die auf Schwefelsäurebasis aufgebauten Chrombäder haben die Langbein-Pfhanhauser Werke A.G., Leipzig in dem „LPW-Sulfometer“ (Abb. 412) eine einfache Meßapparatur entwickelt, mit welcher von jedem Galvaniseur im Betriebe ohne umständliche chemische Untersuchung mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit der prozentuale Schwefelsäuregehalt

des Chrombades bestimmt werden kann. Verfasser hat gemeinsam mit ELSSNER¹⁾ gezeigt, daß der Gehalt an Fremdsäure ausschlaggebend ist für die Form und den Verlauf der Potentialkurve, für die Lage des Knickpunktes und den Eintritt der Chromabscheidung.



Abb. 412.

Vergleicht man die Stromdichtepotentialkurven einer Chromsäurelösung mit verschieden hohem Schwefelsäuregehalt (Abb. 413), so findet man, daß jeder Badzusammensetzung eine besondere Kurve zukommt, die durch die Lage des bei jeder Kurve auftretenden Knickpunktes charakterisiert ist. Der Knickpunkt bzw. die Stromdichte, bei welcher die Chromabscheidung einsetzt, liegt um so höher, je größer der Gehalt an Schwefelsäure ist, erreicht jedoch bei gleichem Schwefelsäuregehalt stets den gleichen konstanten Wert. Diese Gesetzmäßigkeit ist in dem LPW-Sulfometer in sinnvoller Weise verwertet, so daß bei einer Potentialbestimmung direkt der Gehalt des Bades an Schwefelsäure in Prozenten, bezogen auf die im Bad enthaltene Chromsäure, abgelesen wird. Die Handhabung des Apparates ist denkbar einfach. Das kleine Versuchschrombad, bestehend aus einer Glaswanne $140 \times 80 \times 100$ mm, zwei Bleianoden und einer Messingblechkathode, und das Meßgerät werden an die auf 4–5 V erregte Dynamomaschine des Chrombades angeschlossen. Nach Einschalten des Meßgerätes wird der Gleitdrahtwiderstand langsam nach rechts verschoben, wobei die Zeiger des Amperemeters und Voltmeters zunächst gleichmäßig ansteigen. In der Nähe des Knickpunktes fangen beide Zeiger an stark zu schwanken, bis bei weiterem langsamem Verschieben des Gleitdrahtwiderstandes bei dem für den SO_4 -Gehalt typischen Knickpunkt der Zeiger des Amperemeters plötzlich abfällt, wogegen das Voltmeter sprunghaft ansteigt. Der Punkt, bis zu welchem das Amperemeter ansteigt, wird abgelesen und gibt direkt den prozentualen Schwefelsäuregehalt an. Zeigt das „Sulfometer“ einen unrichtigen Schwefelsäuregehalt

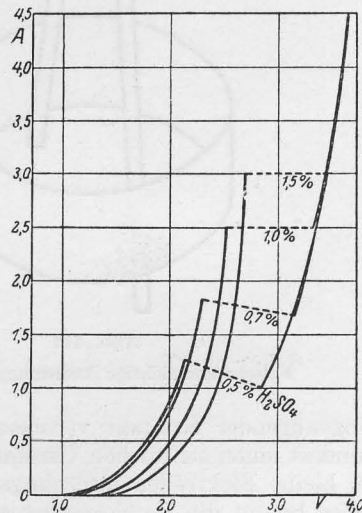


Abb. 413.

¹⁾ W. PFANHAUSER u. G. ELSSNER: Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 874/86.

an, so regeneriert man das Bad nach den dem Apparat beiliegenden Vorschriften, indem man bei zu geringer Ansäuerung die errechnete Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure zusetzt oder bei zu hoher Ansäuerung das Bad mit der errechneten Menge eines Regenerierungsbreies von Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat bei einer Badtemperatur von 70–80° behandelt.

Bei Bädern, die in größeren Mengen mit Eisen- oder Chromchromat verunreinigt sind, sind die mit dem Sulfometer bestimmten Schwefelsäurewerte nicht mehr genau, da diese Fremdmetallverunreinigungen sich ebenfalls auf den Verlauf der Stromdichtepotentialkurven auswirken. Bei solchen Bädern muß die genaue Zusammensetzung des Bades durch die chemische Analyse festgestellt werden¹⁾.

4. Einhängenvorrichtungen und Kontaktgebung.

Mehr wie bei jedem anderen galvanischen Prozeß ist der gute Kontakt und die richtige Einhängenvorrichtung Grundbedingung für das Gelingen der Verchromung.

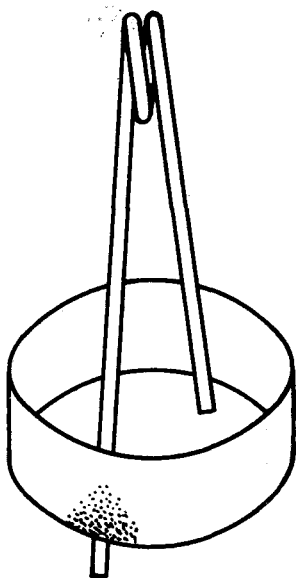


Abb. 414.

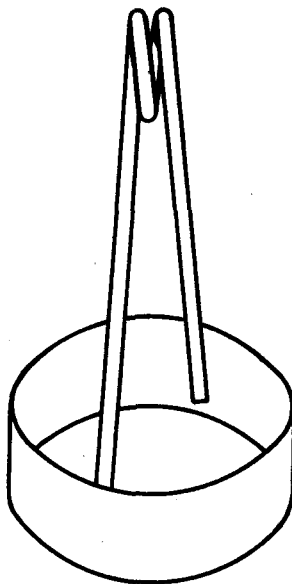


Abb. 415.

Falsche und richtige Anordnung eines von innen zugeführten federnden Kontaktes.

Ungenügender Kontakt verursacht das Ausbleiben des Chromniederschlages, zumindest einen schwachen Chromniederschlag an einigen Stellen des Gegenstandes. Zu kleine Elektrodenentfernungen bedingen ungleichmäßige Schichtdicke; stellenweise brennt die Verchromung an; an vorspringenden Teilen der Ware entstehen matte, rauhe Schichten, die sich schwer oder gar nicht schleifen oder polieren lassen. Hängen die Gegenstände im Bade zu nahe aneinander, so blenden sie sich gegenseitig ab, so daß die Chromschicht stellenweise ausbleibt. Sind die Einhängedrähte falsch befestigt, verbleiben unverchromte Stellen hinter den Kontaktdrähten. Bei den hohen Stromstärken, die bei der Verchromung jedes einzelne Werkstück aufnehmen muß, ist eine lose Aufhängung der Gegenstände an Drähten oder Einhängenhaken, wie beispielsweise bei der Vernicklung, grundsätzlich nicht möglich. Für die

¹⁾ S. Kapitel „Baduntersuchungen“ II, E.

Befestigung und Kontaktgebung der Werkstücke bei der Verchromung lassen sich nachstehende allgemeine Regeln aufstellen.

Der Leitungsquerschnitt der stromzuführenden Teile der Einhängenvorrichtung oder des Befestigungsdrahtes muß so groß gewählt werden, daß die hohen Stromstärken ohne Übergangswiderstände oder Erwärmung aufgenommen werden. Die Gegenstände müssen zwecks bester Stromübertragung mit der Einhängenvorrichtung starr verbunden sein. Dies geschieht, je nach ihrer Form, durch Federkontakt von innen oder außen (Abb. 414, 415), durch Aufstecken und Einhängen zwischen Körnerspitzen oder durch Befestigung mittels Klemmrings oder Schellen; kleinere Teile

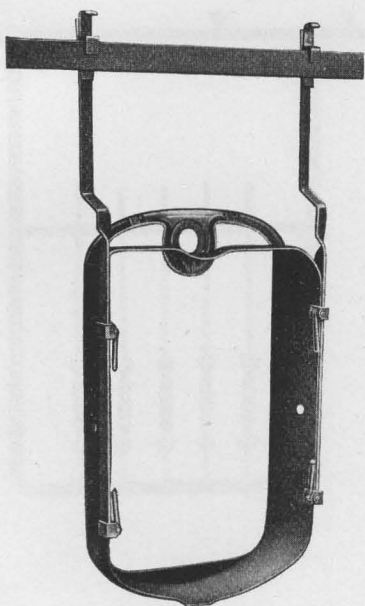


Abb. 416.

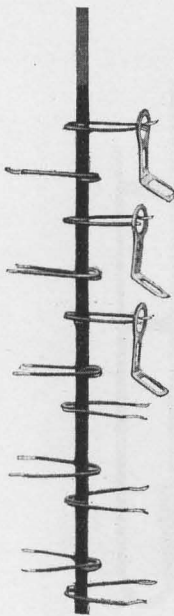


Abb. 417.

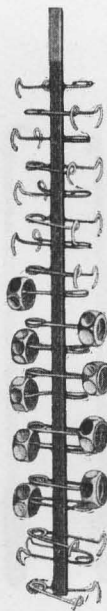


Abb. 418.

umwickelt man einmal straff mit Kupferdraht von 0,5 mm Stärke und spannt sie in einen Einhängerahmen. Wo irgend möglich, verbindet man die Kontakte mit dem Gegenstand an Stellen, wo kein Chromniederschlag abgeschieden werden soll; ist dies nicht möglich, so muß die Stromzuführung so angebracht werden, daß keine Abblendung der Stromlinien stattfindet.

Alle metallisch leitenden Flächen der Einhängenvorrichtung außer den Kontaktstellen werden zur Konzentrierung der Stromlinien auf die zu verchromenden Flächen und zur Stromersparnis mit Abdecklack isoliert.

Die Werkstücke sollen, wenn irgend möglich, vertikal in der Einhängenvorrichtung befestigt werden, d. h. die zu verchromende Fläche soll im Chrombad in vertikaler Ebene liegen, damit in dieser Lage die entstehenden Wasserstoffbläschen leicht entweichen können. Dort wo sich der Wasserstoff ansammeln kann, besonders in rechten und spitzen Winkeln und auf umgebördelten Rändern, bleiben leicht unverchromte Stellen. Die auf der Oberfläche festhaftenden Wasserstoffbläschen sind auch die Ursache für die Entstehung poriger Chromniederschläge. Löcher oder Durchbrechungen in einem Werkstück sind mit Holz- oder Gummipfropfen zu verschließen oder mit einer Folie aus Kunstpreßstoff zu hinterlegen, um allzu starke Wasserstoffsprudlung zu verhindern.

Kanten und Ecken, an denen sich die Stromlinien unter Abscheidung eines matten, spröden und verbrannten Chromniederschlages verdichten, sind durch Abschirmdrähte, Blendringe oder Verlängerungsstücke, welche mit der Kathode leitend verbunden sind, gegen die Aufnahme zu hoher Stromdichten zu schützen. Zum Abschirmen genügen vielfach schmale Blechstreifen oder stärkere Drähte, mit denen man die gefährdeten Stellen umgibt. Blendringe oder Verlängerungsstücke müssen selbstverständlich den gleichen oder nur wenig größeren Durchmesser haben als das abzuschirmende Werkstück.

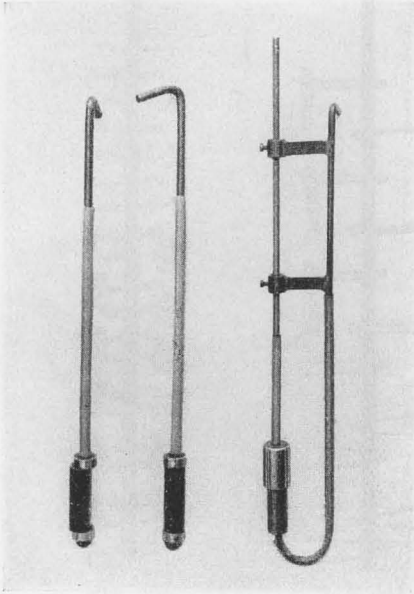


Abb. 419.

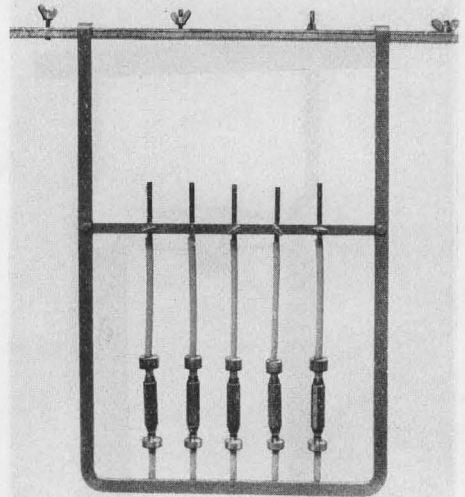


Abb. 420.

Zur Erzielung eines gleichförmigen Niederschlages auf profilierten Hohlkörpern, in den Bohrungen von Ziehringen, Zylinderbüchsen, Preßmatrizen, auch auf größeren zylindrischen Flächen werden die Werkstücke in ein starres Gestell eingebaut, und eine Profilanode, die in ihrer Form der Oberfläche des zu verchromenden Gegenstandes angepaßt ist, konzentrisch zur Kathodenfläche und von dieser durch geeignete nichtleitende Kunstpreßstoffplatten isoliert, befestigt. Die Profilanoden werden zweckmäßigerweise mit Schlitzern oder Löchern versehen, um eine genügende Badzirkulation herbeizuführen, da das geringe Flüssigkeitsquantum in dem Zwischenraum zwischen Anode und Kathode sich rasch in seiner Zusammensetzung verändert und bei den hohen Stromstärken sich schnell überhitzen würde. Die Perforation der Anode erleichtert auch das Entweichen der an beiden Elektroden in reichem Maße entwickelten Gase. Bei großen Hohlgegenständen werden mit Rücksicht auf die zu übertragenden hohen Stromstärken kombinierte Anoden verwendet. Man umkleidet die besser leitenden Kupferstäbe, Kupferbleche u. dgl. mit Blei, verlötet die Ränder in der Knallgasflamme derart, daß Kupfer nirgends freiliegt und erhält auf diese Weise sehr stabile, gutleitende Anoden.

Beim Bau der Einhängevorrichtungen ist weiter darauf zu achten, daß die Gegenstände im Chrombade mindestens 10 cm über dem Boden des Bades und mindestens 10 cm unterhalb des Badspiegels hängen. Hängt das Werkstück zu tief, so entstehen leicht matte, rauhe Niederschläge infolge Aufrührens des stets am Boden liegenden Anodenschlammes, hängt es zu hoch, ist die Verchromung oft unvollständig wegen ungenügender Streuung der Stromlinien. Zwecks Erzielung gleichmäßiger Chromniederschläge dürfen die Gegenstände im Chrombade auch nicht zu nahe anein-

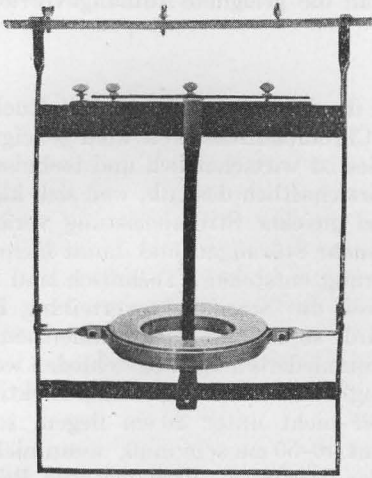


Abb. 421.

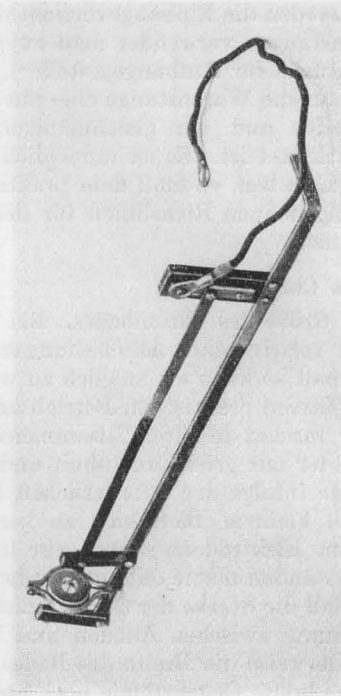


Abb. 422.

ander gehängt werden. Zum Beispiel darf man Weckeruhrengehäuse mit etwa 12 cm Durchmesser und 6 cm Höhe nicht näher als 10 cm aneinander hängen, da man sonst Gefahr läuft, daß die benachbarten Stellen der Mäntel keinen Chrom-

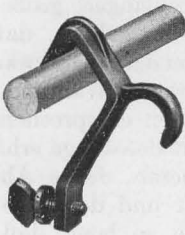


Abb. 423.

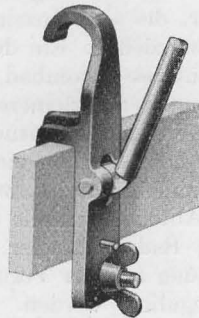


Abb. 424.

belag erhalten. Erfahrungsgemäß soll bei der Verchromung zylindrischer Körper mit planen Anoden an den Längsseiten der Bäderwannen der Abstand des einen Werkstückes von dem anderen je nach der Gesamtlänge das 1–2fache des Durchmessers betragen.

Auch auf guten Kontakt zwischen der Einhängevorrichtung und der Warenstange muß geachtet werden. Die Auflage- und Kontaktfläche muß metallisch blank, oxydfrei und so groß sein, daß Spannungsverluste oder Erwärmung unbedingt vermieden werden. Soweit die Warenstangen mit Flügelmuttern ausgestattet sind, werden die Einhängevorrichtungen fest angeschraubt. Bei flachen oder runden Warenstangen verwendet man zweckmäßig die in Abb. 423 und 424 dargestellten Kopfstücke für Aufhängegestelle¹⁾, die so konstruiert sind, daß beim bloßen Auflegen auf die Warenstange eine nur einseitige, punktförmige Auflagefläche wirksam vermieden und ein gleichmäßiger Stromdurchgang ohne Übergangswiderstände gewährleistet ist. Es ist unmöglich, alle denkbaren Vorrichtungen an dieser Stelle zu beschreiben, es muß dem praktischen Verchromer überlassen bleiben, an Hand der allgemeinen Richtlinien für den Spezialfall die geeignete Aufhängevorrichtung zu bauen.

5. Das Chrombad.

a) **Größe des Chrombades.** Bei der Wahl der Badgröße ist man mit Rücksicht auf die relativ hohen Anschaffungskosten der Chrombadflüssigkeit wohl geneigt, den Badinhalt so klein als möglich zu wählen. Dies ist wirtschaftlich und technisch für den späteren praktischen Betrieb unklug. Wirtschaftlich deshalb, weil sich kleinere Bäder rascher in ihrer Zusammensetzung bei gleicher Strombelastung verändern als Bäder mit größerem Inhalt und deshalb mehr Störungen und damit mehr Zeitverluste infolge der erforderlichen Regenerierung entstehen. Technisch sind Bäder mit zu kleinem Badinhalt zu verwerfen, weil die Stromdichteverteilung bei zu kleinem Elektrodenabstand sehr ungleich wird, so daß auf größer dimensionierten Gegenständen matte oder gar verbrannte Chromniederschläge abgeschieden werden, oder daß die Stärke der Chromschicht sehr ungleich wird. Die normale Elektrodenentfernung zwischen Anoden und Waren soll nicht unter 20 cm liegen, so daß normalerweise die Breite des Bades mindestens 40–50 cm sein muß, wenn nicht besonders breite Gegenstände noch breitere Bäder verlangen. Badlänge und Badtiefe ergeben sich aus der Zahl, Größe und Form der größten zu verchromenden Werkstücke. Unter Berücksichtigung einer möglichst gleichmäßigen Stromlinienverteilung sollen in einer Badbeschickung möglichst nur Werkstücke gleicher Form und Größe bearbeitet werden. Sind im laufenden Betrieb Teile ganz verschiedener Form und Größe gleichzeitig zu verchromen, so ist die Aufstellung einer Anzahl kleinerer Bäder, die sich einzeln genau regulieren lassen, einem einzigen großen Chrombade vorzuziehen. Ein den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G., durch DRGM. geschütztes Chrombad, das die Vorzüge eines langen, großen Bades mit den Vorteilen mehrerer kleinerer Bäder vereinigt, ist so gebaut, daß eine große Chrombadwanne durch herausnehmbare, leicht einzusetzende Querwände aus Glas o. dgl. in zwei oder beliebig viele Abteile unterteilt wird. Während die mittlere Warenstange gemeinsam ist, werden die Anodenstangen entsprechend der Länge der einzelnen Abteile ebenfalls unterteilt, und jede Anodenstange erhält eine Badschalttafel mit Badstromregler, Volt- und Amperemeter. Jedes Abteil kann so mit Gegenständen anderer Form und Größe beschickt und doch die Stromstärke genauestens reguliert werden. Sind die Werkstücke so lang, daß sie nur in mehreren Abteilen untergebracht werden können, so werden die Querwände herausgenommen, die Anodenstangen kurz geschlossen und in einem großen Bad die erforderliche Stromstärke wieder einreguliert.

In Anstalten, wo neben großen Gegenständen, welche tief in das Chrombad eintauchen müssen, auch lange, schmale Stücke zur Verchromung kommen,

¹⁾ Lieferant: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

werden sogenannte abgestufte Badbehälter (Abb. 425) verwendet. Für zylindrische Gegenstände von größerem Durchmesser werden runde Badgefäße gebaut, in welchen man die Zylinder zentrisch einhängt und die Anoden rund herum anordnet. Für verschiedene Durchmesser macht man die Anodenanordnung verschiebbar zur beliebigen Regulierung des Abstandes zwischen Anoden und Zylindermantel.

Bei der Wahl der Größe für den Badinhalt ist neben der Zahl und Größe der unterzubringenden Werkstücke die zu erwartende Strombelastung zu berücksichtigen, da bei den hohen Stromdichten ein Teil der Stromenergie sich in Wärme umsetzt und die Badflüssigkeit sehr schnell erwärmt. Da nur bei konstanter Temperatur gleichmäßige Chromniederschläge erhalten werden können, muß der Elektrolyt beim Ansteigen der Badtemperatur gekühlt werden. Nach den Erfahrungen der Praxis

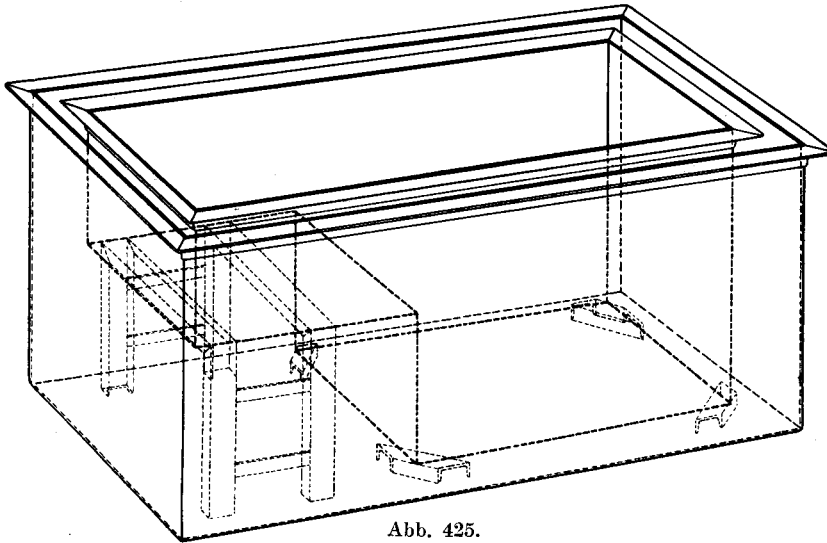


Abb. 425.

ist diese Kühlung mit dem normalen Wasserleitungswasser nur dann möglich, wenn die Strombelastung in Ampere höchstens dreimal so groß ist wie die Literzahl. Zum Beispiel kann ein Chrombad von 100 l Inhalt mit Dunstabsaugung und Exhaustor durch Leitungswasser noch auf konstanter Temperatur gehalten werden, wenn auf die Dauer etwa 300 A durchgeleitet werden. In jedem Falle überlasse man der projektierenden Fachfirma die Entscheidung, wie man nach der Auswahl der vorkommenden Gegenstände die Größe der Chrombäder am praktischsten wählt, um das Maximum an Leistung bei bequemer Handhabung der Bäder herauszuholen.

b) Aufbau des Bades, Heiz- und Kühleinrichtung. Die Bäder werden heute durchweg als Doppelwannen aus Eisen gebaut. Die eigentliche Chrombadwanne steht entsprechend isoliert in einer zweiten mit Wasser gefüllten Außenwanne, die zur indirekten Heizung oder Kühlung verwendet wird. Zur Heizung sind in der Außenwanne am Boden oder an den Seiten Dampf- oder Heißwasserschlangen bzw. elektrische Heizrohre eingebaut, oder die Außenwanne steht auf einem Winkel-eisengestell mit untergebauten ringförmigen Gasbrennern. Zur Kühlung sind in der Außenwanne Kühlschlangen eingelegt, oder das Kühlwasser wird direkt in die Außenwanne eingeleitet. Für die Hartchrombäder wird eine automatische Temperaturregelung vorgezogen. Es gibt für alle Heizungs- und Kühlarten vollautomatische Regelvorrichtungen.

Als Chrombadinnenwannen sind doppelseitig autogen oder elektrisch geschweißte Wannen aus besonders widerstandsfähigem Eisen mit Drahtglasplattenauskleidung in Gebrauch. Wannen aus Steinzeug haben sich wegen der außerordentlichen Bruchgefahr wenig bewährt; Holzwannen, auch mit Bleiauskleidung, sind von vornherein ungeeignet. Das Auslegen der Eisenwannen mit säurefesten Fliesen unter Verwendung eines Säurekittes wäre an sich der beste Schutz gegen chemische Angriffe, doch sind solche Wannen nicht transportfähig und sehr teuer, so daß sie aus wirtschaftlichen Gründen nur wenig Anwendung gefunden haben. Auch das Auslegen der Eisenwannen mit im Knallgasgebläse gut verlöteten Hartblei- oder Zinnbleiblechen ist nur in sehr beschränktem Umfange üblich, da insbesondere die Hartbleilegierungen durch Lokalelementbildung leicht von dem Chrombad zerstört werden, wenn die Legierung nicht einheitlich ist, oder wenn Einschlüsse von Oxyden oder Schlacke vorhanden sind. Bei den mit Drahtglas ausgelegten Eisenwannen muß darauf geachtet werden, daß zwischen Anoden oder Erde und der Eisenwanne keine leitende Verbindung vorhanden ist, da bei anodischer Polarisierung der Wanne Eisen leicht in Lösung geht und damit die für das Arbeiten des Chrombades so schädlichen Eisenverunreinigungen in das Bad gelangen. Die Drahtglasauskleidung schützt die Wanne wohl vor Mittelleitung und direktem Schluß mit den Anoden, doch kann auch der Strom noch durch die Fugen einwirken, die deshalb mit säurefestem Kitt und Wasserglas verschlossen werden. Bei Aufstellung der Chrombadwanne muß jeder Anoden- und Erdschluß ausgeschaltet werden. Die Wanne wird zur Isolation auf Glas- und Porzellanplatten gesetzt. Die Dampf- und Kühlrohre, sowie die Absaugleitung werden mit Schlauchschellen, Isolierringen und Isoliermuffen angeschlossen. Im laufenden Betrieb ist die Chrombadwanne von Zeit zu Zeit auf Erd- und Anodenschluß nachzuprüfen und gegebenenfalls neu zu isolieren. In neuerer Zeit werden auch die säurebeständigen Kunstharzplatten zum Auskleiden von Chrombädern herangezogen, besonders seit man gelernt hat, solche Kunstpreßstoffe herzustellen, die sich leicht schweißen lassen und gegen höhere Temperaturen beständig sind.

6. Absaugung der Badnebel und Chromrückgewinnungsanlage.

Der Vorgang der Chromabscheidung geht parallel mit einer intensiven Gasentwicklung an den Kathoden und Anoden, durch welche Chrombadflüssigkeit in Form eines feinen Sprühregens weit über die Badoberfläche mitgerissen und zerstäubt wird. Der Entfernung dieser Badnebel ist besondere Sorgfalt zu widmen, da bereits kleine Mengen von Chromsäure die Atmungsorgane, besonders die Nasenschleimhäute, angreifen und verätzen. Die tägliche Beschäftigung in einer Atmosphäre, die mehr als 1 mg Chromsäure in 10 m³ Luft enthält, wirkt schon gesundheitsschädigend. Die hygienische und restlose Beseitigung der Badnebel geschieht nach den gewerbepolizeilichen Vorschriften durch Absaugung mit Exhaustoren. Hierzu sind seitliche Abzugskanäle an den Längsseiten der Wanne mit seitlichen Schlitzöffnungen angebracht, deren Abmessungen zur Erzielung eines Optimums an Saugwirkung der Leistung des Exhaustors genau angepaßt sind, und die nicht willkürlich verändert oder verstellt werden dürfen. Die Schlitzöffnungen des Absaugerahmens sollen 15 bis 20 cm von der Badoberfläche entfernt sein, damit die Badnebel direkt über der Entstehungsstelle abgesaugt werden, ohne daß Chrombadflüssigkeit mit hochgerissen wird. Steigt während des Betriebes des Exhaustors Zugluft über den Chrombadbehälter, so reicht normalerweise die Zugkraft des Exhaustors nicht aus, auch die durch den Zug zugeführte Frischluft mitabzusaugen und ein Austreten der Chrombadnebel über den Badrand restlos zu verhindern. Bei der Lüftung des Raumes durch Fenster oder Türen achte man deshalb darauf, daß kein Zug im Raume herrscht.

Die Exhaustoren werden meist hochgestellt. Die abgesaugten Badnebel werden hinter dem Bade durch Beruhigungsgefäße aus Eisen, die sogenannten „Chromabscheider“, hindurch und dann ins Freie geleitet, wobei die Abluftrohrleitung mit Dachhaube jeweils bis zum Dache hochgeführt werden muß. Der Chromabscheider, der zwischen Chrombad und Exhaustor eingebaut wird, besteht in der Regel aus einem kesselförmigen Gehäuse, in dem durch zentrifugale Führung der Luft die mitgerissenen Chrombadnebel kondensiert werden. Das Kondensat sammelt sich am unteren Ende des Abscheiders und kann dort zeitweilig abgezogen werden oder selbsttätig in das Chrombad zurückfließen. Eine gut funktionierende Badentnebelungsanlage und Chromrückgewinnungsanlage darf nicht nur keinerlei Störung durch in die Arbeitsräume gelangende Chrombadnebel zeigen, sondern sie muß auch die verlustfreie Wiedergewinnung der abgesaugten, aus den Badnebeln kondensierten Chrombadflüssigkeit gewährleisten.

Aus Amerika stammt der Vorschlag, an Stelle der Absaugevorrichtung die Chrombäder mit einer Deckschicht in Form von hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffen mit hohem Flammpunkt zu versehen, die die beim Verchromen entstehenden Chromsäurenebel zurückhalten und nur die gewaschenen Gase frei von Chromsäuretröpfchen ins Freie treten lassen soll. Deckschichtbäder haben sich indessen nur in beschränktem Umfange, vor allen Dingen für kleinere Bäder mit geringer Strombelastung eingeführt. Geeignete Abdecköle können wohl die Chromsäurenebel absorbieren, werden ihrerseits jedoch durch die starke Gasentwicklung zerstäubt, so daß die Ölschicht dauernd verbraucht wird. Die Höhe der Deckschicht muß laufend kontrolliert werden, da naturgemäß nur bei einer bestimmten Schichthöhe des Abdecköles die Absorption der Chromsäurenebel vollständig ist. Das Funktionieren der Entnebelung ist damit stark von der sorgfältigen Kontrolle des Galvaniseurs abhängig. Wenn auch bei Neuanschaffung eines Chrombades durch Wegfall der Exhaustoranlage an Anschaffungskosten und Platz gespart wird, so sind die laufenden Betriebskosten durch den Verbrauch der Deckschicht in Verbindung mit der unbedingt nötigen elektrolytischen Entfettung höher als die Strom- und Amortisationskosten für eine Exhaustoranlage. Trotzdem die Deckschicht von dem Chrombad nur wenig angegriffen wird, reichern sich die Chrombäder doch im Laufe der Zeit an Chromchromat an, das die Funktion des Bades ungünstig beeinflusst. Bei Temperaturen über 40° verbreitet die zerstäubende Deckschicht einen den ganzen Arbeitsraum erfüllenden, sehr unangenehmen Geruch. Beim Arbeiten mit Exhaustor ist dagegen eine Veränderung der Badzusammensetzung nicht zu befürchten und dauernde Kontrolle der richtigen Entnebelung nicht erforderlich. Der Exhaustor bewirkt gleichzeitig eine durchgehende Raumentlüftung, was besonders im Sommer von Vorteil ist. Es ist verständlich, daß bei den verschiedenen Nachteilen der Deckschichtbäder für alle größeren Chrombadanlagen die Absaugung der Badnebel durch Exhaustoren vorgezogen wird, zumal auch die Gefahr einer Entzündung der Ölschicht und die Gefahr der Explosion von Knallgas bei einem eventuellen Schäumen der Deckschicht unbedingt vermieden wird. Bei Hartchrombädern ist die Verwendung einer Deckschicht wegen der hohen Arbeitstemperatur nicht angängig.

IV. Die Glanzverchromung.

Bei der Schmuckverchromung oder der dekorativen Glanzverchromung wird die Chromschicht vornehmlich zum Zwecke der Verschönerung der Oberfläche und als Korrosionsschutz aufgetragen. Der Gegenstand soll nach der Verchromung ein ansprechendes, hochglänzendes Aussehen besitzen, wobei die Stärke der Chrom-

schicht nur groß genug zu sein braucht, um durch den aufgelegten Überzug den gewünschten Korrosionsschutz zu gewährleisten. Normalerweise werden bei der dekorativen Glanzverchromung die Gegenstände vor der Verchromung vernickelt und nur schwach verchromt, wobei die Zwischenschicht so stark aufgelegt wird, daß diese den eigentlichen Korrosionsschutz übernimmt, während die nachfolgende dünne Chromschicht das Anlaufen und Blindwerden der Oberfläche durch die Einflüsse der Atmosphäre verhindert.

1. Vorbereitung der Gegenstände.

Das für die Verchromung vorgesehene Grundmaterial muß glatt, porenfrei und frei von Rissen, Sprüngen oder anderen Oberflächenfehlern sein. Zur Entfernung von Oxyd- und Zunderschichten wird in Säurebädern vorgebeizt und durch Schleifen und Bürsten die Oberfläche auf einen entsprechenden Glanz gebracht. Messing, Kupfer, Alpaka oder alle vorvernickelten Gegenstände müssen auf rasch laufenden und mit den geeigneten Poliermitteln versehenen Polierscheiben vor der Verchromung auf Spiegelhochglanz vorgepoliert werden. Wenn man hochglänzend verchromte Gegenstände erhalten will, muß die Unterlage bereits vorher den Grad von Hochglanz zeigen, den man nach der Verchromung wünscht. Beim Vorpolicieren vernickelter Gegenstände sollen keine zu fetten Poliermassen verwendet und nicht zu heiß poliert werden, da sonst infolge Überhitzung des Polierfettes auf der Oberfläche eine für das Auge unsichtbare Oxydschicht einbrennt, die bei der Verchromung die Veranlassung gibt für fleckige, graue, streifige oder wolkige Niederschläge. Zum Vorpolicieren verwendet man am besten reine Stearinmassen mit Wiener Kalk. Nach erfolgtem Polieren und restlosem Erkalten läßt man die betreffenden Gegenstände auf einer kleinen, trockenen Polierschwabbel mit Wiener Kalk nachglänzen. Hierbei werden die letzten Reste der fettigen Polierstoffe und die durch das heiße Vorpolicieren eingebrannten Oxydschichten beseitigt, so daß ein gleichmäßig hochglänzender, fleckenloser Chromniederschlag abgeschieden werden kann. Der Endeffekt bei der Glanzverchromung sowohl in bezug auf den Spiegelhochglanz als auch auf den Farbton, das reine Bläulichweiß einer guten Verchromung, ist einzig und allein abhängig von der Arbeit des Vorpolicierens. Es muß deshalb immer wieder auf die Wichtigkeit hingewiesen werden, beim Vorpolicieren nur bestes Poliermaterial zu verwenden und peinlichste Aufmerksamkeit auf diesen Arbeitsgang zu richten. In gleicher Weise ist der bei der Mattverchromung zu erzielende Farbton ausschließlich abhängig von der Art, wie die Mattierung des Grundmaterials vorgenommen wurde. Durch die verschiedenartige Reflexion des Lichtes erscheint der Farbton mattverchromter Werkstücke silberweiß oder grau bis bläulichweiß, je nach der Art und Körnung des beim Sandstrahlmattieren verwendeten Quarz-, Glas- oder Eisensandes, dem Druck des Sandstrahlgebläses, sowie der Höhe und dem Winkel, unter dem der Sandstrahl auf das Werkstück auftrifft. Ebenso ist der Farbton verschieden, wenn das Werkstück nach dem Sandstrahlblasen nochmals mit einer Zirkulardrahtbürste überkratzt und anschließend vernickelt und verchromt, oder erst nach der Vernicklung mit einer Zirkulardrahtbürste überkratzt und anschließend, ohne jedes Zwischentrocknen, verchromt wird.

Da die Chromelektrolyte viel freie Chromsäure enthalten, also eine stark saure Lösung darstellen, ist die Dekapierung der zu verchromenden Gegenstände nicht so heikel wie z. B. in den schwach sauren Nickelbädern. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß man die zu verchromenden Gegenstände mit allem Fett, das beim Schleifen und Polieren haften bleibt, direkt in das Chrombad bringen kann, weil die Chromsäure als starkes Oxydationsmittel das Fett verbrennt oder oxydiert. Alle vorgepolierten Gegenstände, seien sie direkt oder mit Unternicklung zu verchromen,

müssen vor dem Einhängen in die Chrombäder nochmals mit trockenem, pulverisiertem Kalk, unter Zuhilfenahme eines Lappens, nachgeputzt und überwischet werden, und werden dann nach Wegwischen des Kalkstaubes trocken in das Chrombad eingehängt. Vernickelte und polierte Gegenstände, welche längere Zeit auf Lager gelegen haben, müssen vor der Verchromung nachpoliert werden, da auf einer abgelagerten hochglanzpolierten Vernicklung infolge Passivierung der Oberfläche die Chromniederschläge immer mangelhaft und fleckig ausfallen. Auch eine kurze elektrolytische Entfettung der vorgepolierten Gegenstände vor dem Einhängen in das Chrombad wird vielfach angewendet, wobei die Werkstücke naß in die Chrombäder eingebracht werden. Die elektrolytische Entfettung muß angewendet werden bei Chrombädern mit Deckschicht, da bei trockenem Einhängen der Gegenstände in das Chrombad beim Durchgang durch die Ölschicht Ölreste festkleben und fleckig werden der Chromniederschläge verursachen würden.

2. Die Glanzverchromung auf Zwischenschichten.

Untersucht man einen auf Messing direkt aufgetragenen stärkeren Chromniederschlag, so findet man, daß er bei mäßiger Vergrößerung im Mikroskop deutlich wahrnehmbare Risse zeigt, wenn die Schichtdicke über 0,005 mm stark ist. Setzt man solcherart verchromte Messinggegenstände mehrere Wochen im Freien den Witterungseinflüssen aus, so tritt sehr bald ein Abblättern des Chrombelages in Form feiner Flitter ein. Die Abblätterungserscheinungen gehen dabei immer von den beobachteten Rissen aus. Dieser eigentümliche Korrosionsvorgang tritt besonders dann ein, wenn im Messing mehr als 20% Zink enthalten sind, ein Beweis dafür, daß durch Zink die Korrosion eingeleitet wird. Chromsäure ätzt Messing um so leichter, je höher der Zinkgehalt ist. Da in den mikroskopischen Rissen des Chromniederschlages aber Spuren von Chrombadflüssigkeit kapillar festgehalten werden und selbst durch das Spülen nach der Verchromung nur schwer ganz zu entfernen sind, wirkt diese zurückgehaltene Chromsäure ätzend auf das Messing, und das um die Risse gelagerte Chrom wird von der Unterlage getrennt und schieft ab. Man kann sich auch vorstellen, daß das edlere Chrom mit dem unedlen Zink des Messings eine galvanische Kette bildet, in welcher das zinkhaltige Messing zur Lösungselektrode werden muß. Daß dies mit einer Korrosion des Messings unter dem edlen Chrom gleichbedeutend ist, liegt auf der Hand. Die bei direkter Verchromung zu beobachtende Korrosion wird wirksam verhindert durch Auflegen einer einheitlichen Zwischenschicht in Form von Kupfer oder Nickel.

Die Hochglanzverchromung wird heute, soweit Eisen, Messing, Aluminium, Zink und Zinkspritzguß als Grundmaterial verarbeitet werden, nur ausnahmsweise direkt, normalerweise nur über Zwischenschichten, besonders über Nickel, vorgenommen. Um eine korrosionsbeständige Verchromung auf Eisen, Messing oder Weichmetallen herzustellen, wäre eine so starke Chromschicht für einen hermetischen Abschluß des Grundmaterials gegen die korrodierenden Einflüsse der Atmosphäre erforderlich, daß Expositionszeiten von 2–3 Stunden benötigt würden, wodurch neben anderen Nachteilen in den meisten Fällen das Verfahren als unwirtschaftlich ausscheiden müßte. Bei Anwendung von Zwischenschichten dagegen wird die zur Erzielung des Korrosionsschutzes erforderliche Minimalschichtstärke aus einem wesentlich rascher und billiger als Chrom abzuschcheidenden Metall hergestellt, die Zwischenschicht hochglanzpoliert und hierauf nur kurz verchromt, um die Metalloberfläche gegen Anlauf und Blindwerden zu schützen und ihr gleichzeitig das geschmackvolle Aussehen der Verchromung zu verleihen.

Welche Zwischenschicht man vor der Verchromung wählt, ob Nickel oder Kupfer, oder ob man erst nur eine schwache Nickelschicht, hierauf eine Kupferschicht aus

einem sauren Kupferbade und nachfolgend noch eine stärkere Nickelschicht angewendet, ist vornehmlich bedingt durch das Grundmaterial und die zu erzielende Korrosionsbeständigkeit. In Abhängigkeit vom Grundmaterial sind nachfolgende Zusammenstellungen in Anwendung:

für Eisen:

1. Nickel — Chrom
2. Kupfer (cyan. Bad) — Nickel — Chrom
3. Kupfer (cyan. Bad) — Kupfer (saur. Bad) — Nickel — Chrom
4. Nickel — Kupfer (saur. Bad) — Nickel — Chrom
5. Kupfer (cyan. Bad) — Kupfer (saur. Bad) — Chrom
6. Glanzzink — Kupfer (cyan. Bad) — Chrom

für Messing:

1. Nickel — Chrom
2. Kupfer — Chrom
3. Zinn — Chrom

für Zink und Zinkspritzguß:

1. Kupfer (cyan. Bad) — Nickel — Chrom
2. Messing — Nickel — Chrom
3. Nickel — Kupfer (saur. Bad) — Nickel — Chrom
4. Kupfer (cyan. Bad) — Chrom

für Aluminium:

1. Nickel — Chrom
2. Kupfer (cyan. Bad) — Nickel — Chrom
3. Kupfer (cyan. Bad) — Chrom

für Silber:

1. Nickel — Chrom.

Die Korrosionsbeständigkeit bzw. Rostsicherheit der über Zwischenschichten verchromten Gegenstände ist naturgemäß abhängig von der Stärke der aufgelegten Zwischenschichten. Abb. 426 zeigt eine sehr instruktive Kurve der Abhängigkeit der Rostsicherheit von der Gesamtschichtdicke der Zwischenschichten vor der Verchromung. Die Werte der Kurve wurden unter Benutzung des Salzsprühapparates ermittelt. Man sieht, daß bei einer Gesamtstärke der Zwischenschicht von 0,01 mm

der Gegenstand im Salzsprühapparat etwa 16 Stunden der Rostbildung widersteht, während bei einer Dicke der Gesamtwischschicht von 0,025 mm über 100 Stunden

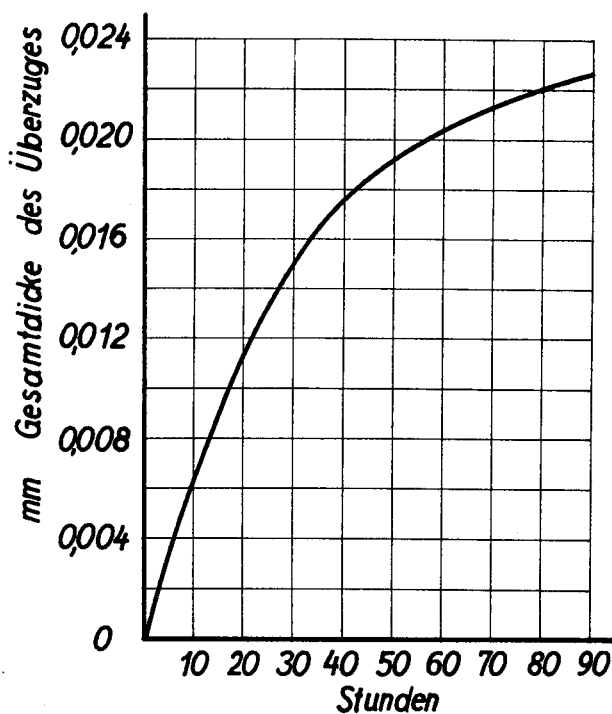


Abb. 426.

erreicht werden. Bei Eisen und Stahl soll die Gesamtschichtdicke der Zwischenschichten 0,025–0,030 mm erreichen, wenn man unbedingte Rostsicherheit verlangt. Wird die kombinierte Kupfer-Nickelschicht aufgelegt, so soll der letzte Nickelüberzug mindestens 0,01 mm stark sein. Bei Messing, Kupfer, Bronze, Zink und Aluminium soll zur Erzielung eines ausreichenden Korrosionsschutzes die Stärke der Zwischenschichten 0,0075–0,015 mm betragen. In jedem Falle dürfen im Interesse der Korrosionsbeständigkeit die Zwischenschichten keinesfalls zu schwach aufgetragen werden. Die Kontrolle der Schichtdicke der Nickel- oder Kupferrniederschläge ist eine der vornehmsten Aufgaben des Galvaniseurs. In der nachstehenden Tabelle sind zur

Ampere- minuten pro dm ²	Nickel	Kupfer aus saurem Bade	Kupfer aus cyanid. Bade	Chrom 10 A/dm ² 40°	Chrom 20 A/dm ² 40°	Chrom 10 A/dm ² 22°
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
5	0,00099	0,00111	0,00166	0,00004	0,00005	0,00008
10	0,00197	0,00222	0,00333	0,00008	0,00011	0,00017
15	0,00295	0,00333	0,00500	0,00012	0,00016	0,00025
20	0,00394	0,00444	0,00666	0,00017	0,00022	0,00034
30	0,00590	0,00666	0,01000	0,00025	0,00033	0,00050
45	0,00886	0,00999	0,01500	0,00037	0,00049	0,00075
60	0,01181	0,01332	0,02000	0,00050	0,00066	0,00100
75	0,01476	0,01665	0,02500	0,00062	0,00082	0,00125
90	0,01771	0,01998	0,03000	0,00075	0,00099	0,00150
100	0,01968	0,02221	0,03333	0,00083	0,00110	0,00166
120	0,02362	0,02665	0,04000	0,00100	0,00132	0,00200
150	0,02952	0,03331	0,05000	0,00125	0,00165	0,00250
300	0,05905	0,06660	0,10000	0,00250	0,00330	0,00500
500	0,09840	0,11105	0,16666	0,00415	0,00550	0,00833
600	0,11810	0,13325	0,20000	0,00500	0,00660	0,01000
800	0,15745	0,17760	0,26666	0,00664	0,00880	0,01336
1000	0,19683	0,22208	0,33333	0,00833	0,01100	0,01666
1200	0,23620	0,26650	0,40000	0,01000	0,01320	0,02000
1500	0,29525	0,33313	0,50000	0,01250	0,01650	0,02500

Dieser Ausrechnung liegen folgende Werte zugrunde:

Ab- scheidungs- Äquivalent g/Ah						
theoret.	1,095	1,186	2,372	0,3234	0,3234	0,3234
praktisch	1,040	1,186	1,780	0,0323	0,0431	0,0648
Stromaus- beute %	95	100	75	10	13,3	20
Spez. Gew.	8,8	8,9	8,9	6,5	6,5	6,5

Erleichterung der Betriebskontrolle für die bei der Verchromung üblichen Zwischenschichtmetalle und für Chrom selbst die erzielten Niederschlagsstärken in Abhängigkeit von Expositionszeit und Stromdichte zusammengestellt, und zwar für verschiedene Ampere-Minuten-Zahlen. (Die Rechnung in Ampere-Minuten (Am) ist einfacher als die Umrechnung von Ampere-Stunden.) Nachstehend ein Rechenbeispiel:

Bad	Stromdichte A/dm ²	Expositionszeit min	Strommenge Am/dm ²	Schichtstärke mm
1. Cyanidisches Kupferbad	0,5	20	10	0,00333
2. Saures Kupferbad . .	2,0	20	40	0,00888
3. Nickelbad	1,0	60	60	0,01181
4. Chrombad	10,0	3	30	0,00025
				0,02427

Die Gesamtniederschlagsstärke im Beispiel erreicht mit 0,02427 mm die allgemein erwünschte Niederschlagsdicke für rostsichere Verchromung mit Zwischenschichten.

Die Zwischenschichtmetalle müssen selbstverständlich duktil, poren- und rissefrei aufgetragen werden und eine innige Bindung mit dem Grundmetall erhalten. Zur Erreichung einer festhaftenden Schicht von Kupfer oder Nickel müssen die Gegenstände sorgfältig entfettet und dekapiert werden, da ein Abblättern und Blasigwerden der Nickel-Chrom-Schicht oft nur durch Fehler der Vorentfettung bedingt ist. Beim Auflegen einer Nickel-Zwischenschicht muß man die geeignete Zusammensetzung des Nickelbades wählen, da nicht jeder Nickelniederschlag sich für eine nachfolgende Verchromung eignet. Der Nickelniederschlag muß elastisch und wasserstoffarm sein und so stark aufgelegt werden, daß er in der Lage ist, den bei der Verchromung entstehenden Wasserstoff aufzunehmen, ohne dabei spröde und brüchig zu werden oder abzublatern. Ein Abblättern des Nickel-Chrom-Überzuges bei der normalen Verchromungsdauer von 3–5 Minuten ist nie in einer fehlerhaften Zusammensetzung des Chrombades, sondern in Fehlern der Vernicklung oder Entfettung zu suchen. Zur Vorvernicklung eignen sich besonders die Schnellvernicklungsbäder, die beim Arbeiten nicht alkalisch sein dürfen und deshalb täglich auf den richtigen Säuregrad eingestellt werden müssen. Sie müssen frei von Fremdverunreinigungen organischer oder anorganischer Natur sein, da alle diese Verunreinigungen harte, spröde Niederschläge geben, die bei der nachfolgenden Verchromung abspringen. Besonders gefährlich ist die Gegenwart von Chromsäure in Nickelbädern, die durch unsachgemäßes Spülen der Einhängenvorrichtungen in die Bäder verschleppt werden kann, da schon Spuren von Chromsäure die Veranlassung sind für die Abscheidung spröder, mißfarbiger und abrollender Nickelniederschläge. In neuer Zeit werden, insbesondere für hochglanzpoliertes Messing, auch Glanznickelbäder für die Vorvernicklung zur nachfolgenden Verchromung mit Erfolg verwendet. Diese Bäder haben den großen Vorzug, daß die Nickelschicht nicht mehr vor der Verchromung poliert werden muß, und daß die Streufähigkeit des Chrombades auf Glanznickel eine viel größere ist als auf einer an der Schwabbel Scheibe polierten Nickelschicht, so daß profilierte Gegenstände mit Glanznickel als Zwischenschicht vielfach ohne Hilfsanoden verchromt werden können.

Wird Kupfer als Zwischenlage angewendet, so ist das Kupfer aus saurer Lösung dem Kupfer aus cyanidischer Lösung vorzuziehen, weil Kupfer aus saurer Lösung praktisch frei von Wasserstoff ist, wogegen Kupfer aus cyanidischer Lösung verhältnismäßig viel Wasserstoff bei der Abscheidung aufnimmt und deshalb bei der nachfolgenden Verchromung leicht blättert. Im alkalischen Bade wird normalerweise mit Stromdichten bis 0,5 A/dm² höchstens 30–40 Minuten verkupfert, da stärkere Kupferschichten infolge Wasserstoffüberladung spröde und brüchig werden. Will man auf stärkeren Kupferschichten verchromen, so wird bei Eisen oder Stahl in einem cyanidischen Kupferbad 20–30 Minuten vorverkupfert und

nach gründlichem Spülen in Wasser im sauren Kupferbad beliebig stark nachverkupfert, wobei ein Abblättern oder Blasigwerden der starken Kupferschicht bei der nachfolgenden Verchromung nicht zu befürchten ist.

Im nachstehenden sollen kurz einige Richtlinien gegeben werden, in welcher Weise in Vorbereitung für die Verchromung die Zwischenschichten auf verschiedene Grundmaterialien aufgetragen werden. Je nach der Güte der zu erreichenden Korrosionsbeständigkeit schwankt in der Praxis die Art und Stärke der Zwischenschichten. Es läßt sich deshalb eine allgemein gültige Norm für Qualitätsarbeit schwer aufstellen.

a) Eisen- und Stahlteile werden nach elektrolytischer Entfettung in einem Schnellvernicklungsbade mit Stromdichten von 1 A/dm^2 1–2 Stunden vernickelt oder in einem cyanidischen Kupferbad mit $0,5 \text{ A/dm}^2$ 15–20 Minuten vorverkupfert oder im Nickelbad mit 1 A/dm^2 10–20 Minuten vorvernickelt, anschließend im sauren Kupferbad mit $1–2 \text{ A/dm}^2$ 1–2 Stunden verkupfert und im Nickelbad mit 1 A/dm^2 30–60 Minuten nachvernickelt, hochglanzpoliert und verchromt.

b) Messing, Bronze und Kupfer werden im Schnellvernicklungsbade mit 1 A/dm^2 30–60 Minuten vernickelt, hochglanzpoliert und 3–5 Minuten mit Stromdichten von 10 A/dm^2 verchromt. Während bei Eisen als Grundmaterial der bei der Verchromung entstehende Wasserstoff auch von dem Eisen aufgenommen wird, okkludiert Messing als Grundmaterial den Wasserstoff nur wenig, so daß die Nickelzwischen-schicht bei Messing besonders elastisch, wasserstoffarm und so stark aufgetragen sein muß, daß sie in der Lage ist, den ganzen Wasserstoff aufzunehmen. Wird die Nickelschicht auf Messing zu schwach aufgetragen, blättert im Gegensatz zu Eisen die Nickel-Chrom-Schicht leicht ab.

c) Zink und Zinkspritzguß werden elektrolytisch entfettet, in einem cyanidischen Kupferbad oder in einem Messingbad mit Stromdichten von $0,5 \text{ A/dm}^2$ 20–30 Minuten vorverkupfert oder vorvermessingt, anschließend in einem Schnellvernicklungsbade bei 1 A/dm^2 1–1½ Stunden vernickelt, hochglanzpoliert und 3–5 Minuten mit 10 A/dm^2 verchromt. Die Kupfer- oder Messingzwischen-schicht muß so stark und dicht aufgelegt werden, daß das saure Nickelbad das Zink nicht mehr auflösen kann, da sonst schwarzstreifige, spröde Nickelniederschläge entstehen, die bei der nachfolgenden Verchromung leicht abrollen¹⁾.

d) Silber und Silberlegierungen in der Uhren- und Schmuckindustrie werden elektrolytisch entfettet, im angewärmten Starkvernicklungsbade mit Stromdichten von 1 A/dm^2 25–45 Minuten vernickelt, hochglanzpoliert und 3–5 Minuten mit 10 A/dm^2 verchromt. Soll ein stärkerer Chromniederschlag abgeschieden werden, so werden die Gegenstände aus Silber nach elektrolytischer Entfettung im erwärmten Starkvernicklungsbade nur 1–2 Minuten vorvernickelt, und nach Spülen in Wasser wird ohne nochmalige Zwischenpolitur mit Stromdichten von 10 A/dm^2 30–40 Minuten verchromt. Da Silber ein guter Leiter ist, überzieht es sich in kurzer Zeit mit einem hauchdünnen hochglänzenden Nickelüberzug, auf welchem der nachfolgende Chromüberzug ebenfalls wieder hochglänzend abgeschieden werden kann, so daß nur wenig nachgeglänzt werden muß.

e) Aluminium und Aluminiumlegierungen werden, wie bei Nickel ausgeführt, nach Behandeln mit einer Vorbeize und kurzer, etwa 3–5 Minuten langer Verkupferung oder Vermessingung, mit Stromdichten von 1 A/dm^2 45–60 Minuten vernickelt, hochglanzpoliert und 3–5 Minuten mit 10 A/dm^2 verchromt. Falls eine Vernicklung vor der Verchromung nicht gewünscht wird, kann man auch direkt auf den Messing- oder Kupferniederschlag verchromen; die Galvanisierungsdauer für die Vermessingung oder Verkupferung beträgt dann 40–60 Minuten. Die Möglichkeit der

¹⁾ Vgl. Kapitel „Zinkvernicklung“ S. 521.

hochglänzenden Verchromung von Aluminium über Zwischenschichten ist abhängig von der Aluminiumlegierung. Am leichtesten läßt sich Reinaluminium bearbeiten; mit steigendem Gehalt an Magnesium neigt die Verchromung zur Blasenbildung und zum Abblättern; hochmagnesiumhaltige Aluminiumlegierungen sind für eine Verchromung ungeeignet.

3. Direkte Glanzverchromung auf Kupfer und Alpaka.

Im Gegensatz zu Messing lassen sich Kupfer und die nickelhaltigen Legierungen von Kupfer haltbar und sehr leicht verchromen, ohne daß hierbei Zwischenschichten angewendet werden. Zur Erzielung größter Tiefenstreuung beispielsweise bei der Verchromung von Löffeln aus Alpaka arbeitet man in 32–35° warmen Chrombädern mit Stromdichten von 10–15 A/dm² und Expositionszeiten von 45–60 Minuten. Zur Abscheidung einer hochglänzenden Chromschicht müssen die Gegenstände vor der Verchromung hochglänzend vorpoliert und unbedingt metallisch rein sein. Beim Einhängen in das Chrombad müssen die Werkstücke sofort unter Strom stehen, da ein stromloses Hängen im Chrombad zu Anätzungen und matten Chromüberzügen führt.

4. Direkte Glanzverchromung auf Eisen und Stahl.

Die direkte Glanzverchromung von Eisen und Stahl wird nur in beschränktem Umfange als Schutz gegen Korrosion angewendet. Als Vorbereitung des Grundmaterials genügt zur Abscheidung eines hochglänzenden Überzuges nicht das Überbürsten der vorgeschliffenen Teile an der Fiberbürste, wie dies beispielsweise bei der Vernicklung üblich ist, sondern die Eisen- oder Stahlgegenstände müssen schon vor der Verchromung an einer Schwabbelscheibe mit Chromgrünmasse auf Hochglanz vorpoliert werden. Diese notwendige Arbeit des Vorpolierens ist wegen der Härte des Grundmaterials außerordentlich schwierig und kostspielig, und die aufzuwendenden Polierlöhne sind vielfach höher als die Kosten für das Auftragen der Zwischenschichten, die sich ohne großen Kostenaufwand auf Hochglanz polieren lassen. Um Korrosionsschutz durch eine direkt aufgebraachte Chromschicht auf Eisen und Stahl zu erhalten, muß die Chromschicht mindestens 0,01–0,02 mm stark aufgetragen werden, so daß bei einer Badtemperatur von 40–50° und den bei der Glanzverchromung üblichen Stromdichten von 10–20 A/dm² Expositionszeiten von 3–4 Stunden erforderlich sind. Da bei Eisen und Stahl das Arbeitsintervall für die Abscheidung glänzender Chromniederschläge außerdem sehr klein ist, kommen die Gegenstände normalerweise matt aus dem Chrombade und müssen an der Schwabbelscheibe mit Chromgrünpolierpaste unter Aufwendung erhöhter Polierkosten nachpoliert werden. Die direkte Glanzverchromung auf Eisen und Stahl zeichnet sich indessen dadurch aus, daß der Chromüberzug fest mit dem Grundmaterial zusammenwächst und mechanisch außerordentlich widerstandsfähig ist, so daß die direkte Glanzverchromung auf Eisen und Stahl besonders in der Besteckindustrie für die Verchromung von Messern und Klingen ein beschränktes Anwendungsgebiet gefunden hat. Bei Massenartikeln aus Eisen und Stahl, bei Fahrradteilen, Autoteilen, Beschlagteilen usw. wird infolge der hohen Kosten für das Vorpolieren und wegen der langen Expositionszeiten die Verchromung über Zwischenschichten stets wirtschaftlicher sein als die direkte Verchromung. Eisen- und Stahlgegenstände werden deshalb zum Schutz gegen Korrosion heute allgemein über Zwischenschichten verchromt.

5. Direkte Verchromung von gegossenen Metallen, besonders von Gußeisen.

Gegossene Metallstücke zeigen stets eine wesentlich rauhere Oberfläche, demzufolge ist die für die Aufnahme eines galvanischen Niederschlages vorliegende Total-

fläche, wenn nicht etwa durch Schleifen und Polieren eine Glättung der Oberfläche stattgefunden hat, ein Mehrfaches von der meßbaren Fläche. Das gilt für alle Gußstücke, einerlei ob man Grauguß oder Messingguß oder Tombakguß vor sich hat. Werden Gußstücke nicht vor der Verchromung geschliffen, so müssen sie vorher gebeizt werden, um die auf jedem Gußstück vorhandene Gußhaut zu entfernen. Durch das Beizen in Säuren nimmt aber Gußeisen stets Wasserstoff auf, und es ist bekannt, daß auf einer mit Wasserstoff gesättigten Eisenoberfläche die Verchromung nur unter Anwendung erhöhter Stromdichten möglich ist. Das Beizen von Gußeisen erfolgt am besten in verdünnter Flußsäure (2%), weil diese die Eigenschaft hat, auch Sandreste neben dem schwarzen Eisenoxyduloxyd, welches sehr schwer löslich ist, mit Leichtigkeit aufzulösen. Bei nicht geschliffenen Gußeisenstücken ist eine vorherige Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse empfehlenswert, um das Beizen möglichst kurz zu gestalten. Man achte stets darauf, daß die Beizsäure recht gut abgespült wird, und unterstütze die Wässerung nach der Beize noch durch eine Behandlung mit Kalkmilch oder kalter 10proz. Sodalösung.

Zum Verchromen von Gußeisen ist ein Chrombad von Zimmertemperatur am geeignetsten, wenn man nicht auf die helle Glanzverchromung Wert legt. Das kalte Chrombad hat eine bessere Tiefenwirkung als das erwärmte Bad, so daß man im kalten Bade profilierte Gußeisenstücke oft mit gewöhnlichen plattenförmigen Anoden verchromen kann, während man bei Anwendung erwärmter Chrombäder Profilanoden benutzen muß, welche der Form des Gußeisenstückes genau angepaßt sind und eine überall gleichmäßige Elektrodenentfernung herbeiführen. Oftmals genügt aber auch schon die Vergrößerung der Entfernung plattenförmiger Anoden bis auf 30–40 cm von dem zu verchromenden Gegenstand, um bei nicht allzu profilierten Gußeisenstücken genügende Tiefenwirkung zu erreichen. Je nach Rauheit oder Glätte der Gußeisenstücke, also je nachdem ob sie nur sandstrahlgeblasen oder vorher auch noch geschliffen wurden, verchromt man mit Stromdichten (auf die ausmeßbare Oberfläche bezogen) von 10–30 A/dm². Je höher man die Stromdichte wählt, desto mehr wirkt sich die durch Stromdurchgang in dem Elektrolyten erzeugte Wärme aus und kann, besonders wenn das Badvolumen im Verhältnis zur Badstromstärke klein ist, zu einer sehr raschen übermäßigen Erhöhung der Badtemperatur führen. Man muß in solchen Fällen unbedingt für Kühlung des Bades sorgen.

Durch das Verchromen mit hohen Stromdichten nimmt das Gußeisen sehr viel Wasserstoff auf, da sich ja Wasserstoff bei der Chromabscheidung in großen Mengen an der Kathode entwickelt. Muß ein solcher Gegenstand etwa, weil die Verchromung mißlungen ist, entchromt werden, so bleibt die Wasserstoff-Okklusion im Gußeisen bestehen. Dieser im Gußeisen enthaltene Wasserstoff muß durch Erhitzen erst ausgetrieben werden, bevor man eine Neuverchromung versucht, weil diese sonst schlecht gelingen würde. Ein Erhitzen in einem Trockenofen auf 300° für 1–2 Stunden genügt hierfür, ebenso kann man die Entfernung des eingeschlossenen Wasserstoffs durch Anblasen mit einer Lötlampe besorgen; da aber dabei das Gußeisen oberflächlich oxydiert, muß ein kurzes Dekapieren in Flußsäure mit darauf folgender Spülung in Wasser und die erforderliche Neutralisierung der letzten Säurereste mit Sodalösung oder Kalkmilch folgen.

Stark kohlenstoffhaltige Gußeisenstücke werden nach der vorbeschriebenen Behandlungsart oftmals auch noch mit verdünnter Salpetersäure behandelt, um eine kohlenstoffärmere Oberfläche zu schaffen; ebenso ist die Methode zu empfehlen, Gußeisen bei direkter Verchromung ohne Nickelzwischenschicht im Bade einige Sekunden stromlos hängen zu lassen oder mittels eines Stromumschalters die Gegenstände erst etwa 15–20 Sekunden anodisch, also mit umgekehrtem Strom zu behandeln und dann erst die eigentliche Verchromung vorzunehmen.

Geschliffene Gußeisenteile kann man natürlich auch im erwärmten Chrombade ($45-50^{\circ}$) mit etwa $30-50 \text{ A/dm}^2$ Stromdichte verchromen. Nach der Verchromung und Spülung in Wasser taucht man Gußstücke einige Sekunden in Sodalösung 1:10, um in den Poren zurückgebliebene Chrombadreste zu neutralisieren, die andernfalls leicht ausschwitzen. Auf jeden Fall sind Gußstücke aller Art nach fertiger Verchromung wiederholt durch abwechselndes Eintauchen in heißes und kaltes Wasser zu spülen und in einem Trockenofen recht intensiv nachzutrocknen.

Gußeisen ist niemals auf einwandfreien Hochglanz zu bringen; deshalb werden Gußeisenteile, welche man glanzverchromen will, stets zuerst vernickelt, da sich der Nickelniederschlag bei genügender Schichtdicke sehr gut auf Hochglanz polieren läßt. Die darauffolgende Verchromung stellt dann eine ausgezeichnete Hochglanzverchromung dar, wie wir sie z. B. an Ofen- und Herdteilen antreffen.

6. Verchromung von Massenartikeln.

Kleine Massenartikel, wie Schrauben, Nippel, Muttern u. dgl., werden auf dünnen Drähten aus Kupfer aufgereiht in Spannrahmen verchromt, wobei jedes einzelne Stück durch den gespannten Draht Kontakt und Stromzuleitung erhält. Naturgemäß stellt sich diese Art der Einzelverchromung von Massenartikeln sehr teuer, so daß man frühzeitig versuchte, Kleinteile in Massenapparaten zu verchromen. Eine große Anzahl Konstruktionen von Glocken- und Schaukelapparaten wurden versucht, die jedoch zu keinen brauchbaren Resultaten führten. Die Schwierigkeiten bei einer Massenverchromung liegen darin, daß die Kleinteile durch ihren bloßen Auflagedruck auf der leitenden Grundfläche einen solchen Kontakt erhalten müssen, daß sie sofort nach Einbringen in den Massengalvanisierungsapparat die Minimalstromstärke aufnehmen, die zu einer Chromabscheidung überhaupt erforderlich ist. Gleichzeitig muß der Elektrolyt in seiner Zusammensetzung so beschaffen sein, daß die Chromabscheidung schon bei kleinster Stromdichte selbst bei häufiger Stromunterbrechung durch die Bewegung in glänzender Form erfolgt. Jede Galvanisierung in einem Massengalvanisierungsapparat erfordert bekanntlich höhere Spannungen und demzufolge größere Stromstärken als das Behandeln der Gegenstände in einem ruhenden Bade. Je größer aber die im Apparat herrschende Stromstärke sein muß, desto größer wird der Spannungsabfall durch Kontakt von einem Gegenstand zum anderen, so daß bei übereinanderliegenden Kleinteilen die Kontaktübertragung um so schlechter ist, je dichter diese übereinander liegen.

Das Problem der Verchromung von Massenartikeln wurde insbesondere in Verbindung mit einem Spezialtrommelverchromungselektrolyten durch die Konstruktion der beiden hier abgebildeten Apparate¹⁾ gelöst. Abb. 427 zeigt einen normal arbeitenden Verchromungs-Trommel-Apparat, Abb. 428 den vollautomatischen Chromtrommelapparat VCR.

Bei dem Verchromungstrommelapparat CRT (Abb. 427) ist die Trommel zur Aufnahme der Massenartikel aus perforiertem Blech hergestellt. Die Anode befindet sich im Innern der Trommel in einer Lage, welche der Lage der Massenartikel während der Rotation der Trommel entspricht. Die Anode mit möglichst großer Oberfläche sitzt auf der Welle, welche den positiven Strom durch eine Kontaktvorrichtung an der Antriebswelle zuführt. Die Innenanode und Welle ist hohl und zur Absaugung der Badnebel mit dem Absaugerahmen durch ein Saugrohr verbunden. Die Trommel ist schwenkbar angeordnet, so daß sie nach vollendeter Verchromungsarbeit nach Ablafen der Badlösung über eine Spülwanne ausgeschwenkt und nach sorgfältigem Spülen entleert und neu gefüllt werden kann.

¹⁾ DRGM. der Langbein-Pfhanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Die Verchromungsdauer in der Trommel schwankt je nach der gewünschten Chromauflage zwischen 10 und 60 Minuten.

In dem Verchromungs-Trommel-Automaten VCR (Abb. 428) erfolgt die Beschickung der Trommel kontinuierlich und vollautomatisch. Die in den Warenbunker geschüttete Ware wird durch ein endloses Förderband in gleichen Teilmengen und Zeitabständen durch einen Einwurfstutzen in die nicht perforierte Verchromungstrommel befördert und durchwandert diese, von einer Förderschnecke aus Isoliermaterial geführt, in einer Durchlaufzeit von 5–10 Minuten, je nach Form und Gewicht der zu verchromenden Teile. Am Ende der Trommel wird die Ware mittels

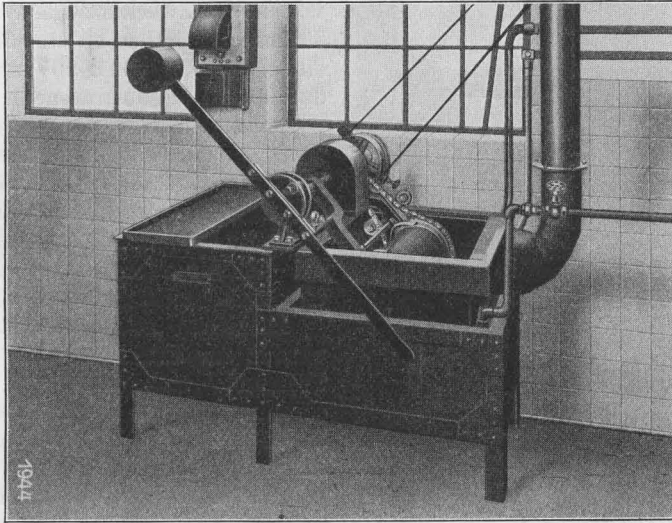


Abb. 427.

Auswerfrad und Rutsche herausgefördert. Einwurfmenge und Einwurfgeschwindigkeit können je nach Artikel verschieden eingestellt werden. Der Strom wird für jeden Artikel nur einmal einreguliert. Bei Stillstand wird die Trommel aus dem Bade mittels einer Aufzugsvorrichtung herausgehoben, um eine Einwirkung der stark ätzenden Chrombadflüssigkeit auf die stromlosen Apparateile zu verhindern. Das kontinuierliche Wandern der Ware durch die Trommel und die damit verbundene dauernde Veränderung der Lage des Artikels, sowie der Durchlauf einer bestimmten, stets gleichhohen Warenschicht in Verbindung mit der besonders ausgebildeten Innenanode ermöglichen die gleichmäßige, hochglänzende Trommelverchromung.

Für die Verchromung in einem Trommelapparat eignen sich vor allem kugelige oder zylindrische Kleinteile, die sich bei der Drehung der Trommel leicht um ihre Achse drehen, wie beispielsweise Schrauben, Muttern, Nippel, Nieten, Kleinteile von Uhren, Henkel, Stifte, Ziermuttern u. dgl. Leichte und glatte Teile, wie Unterscheiben aus dünnem Eisenblech, sind für eine Trommelverchromung nicht geeignet, da solche Teile an der Trommelwand ankleben oder sich übereinanderschieben, so daß sie nur einseitig verchromt werden. Sehr wichtig ist, daß die Trommel langsam rotiert, damit guter Kontakt gebildet wird. Für das gute Durcheinanderfallen der zu verchromenden Teile sorgt außerdem eine Klopfvorrichtung, die in kurzen Zeitabständen gegen die Trommelwandung schlägt. Die Länge der Massenartikel soll nicht mehr als 25–30 mm betragen. Längere Gegenstände sind für die Trommelverchromung

mung mit Innenanode nicht zu verwenden, da die Entfernung zwischen Innenanode und Trommelwandung sonst zu klein ist. Größere oder sperrige Gegenstände geben leicht einen Knäuel im Innern der Trommel oder sie stellen sich auf und veranlassen Kurzschluß zwischen Trommelwand und Anode, was zu einem Verschweißen der Gegenstände untereinander oder gar zu einem Verbiegen der Trommelapparat Anlaß geben kann. Man achte daher sorgsam darauf, daß eine Trommel nicht überfüllt wird, und daß vor allem keine zu langen Gegenstände eingefüllt werden. Die

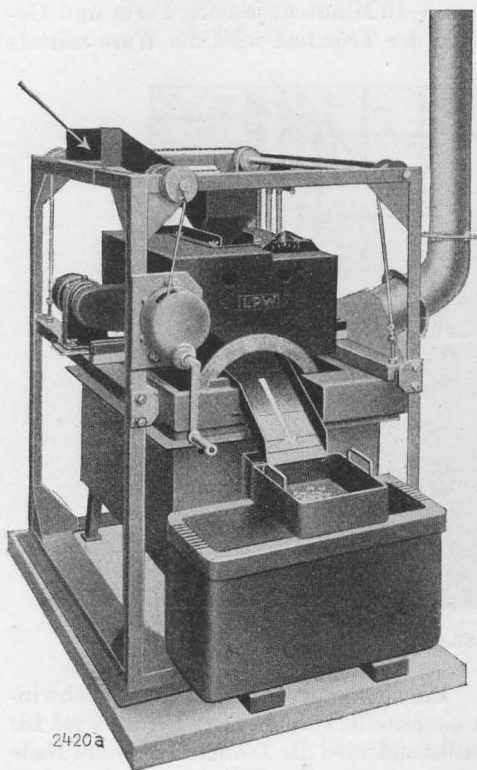


Abb. 428.

Strombelastung bei der Trommelverchromung beträgt je nach der Größe der Kleinteile 200–450 A bei einer Spannung von 6–8 V. Zweckmäßigerweise wird das Trommelchrombad an eine Maschine mit einer Spannung von 8–10 V angeschlossen, damit auch bei auftretenden Übergangswiderständen eine ausreichende Spannung gewährleistet ist. Die günstigste Badtemperatur ist 20–25°. Bei Ansteigen der Badtemperatur über 25° ist durch Wasser- oder Luftkühlung zu kühlen, da bei höherer Temperatur nur graue Chromniederschläge erhalten werden.

Kleinteile aus Eisen oder Messing werden zur Erzielung einer glänzenden Trommelchromschicht vor der Verchromung zweckmäßigerweise vernickelt. Dabei ist schon die Vorpolitur der Kleinteile vor der Vernicklung ausschlaggebend für die Glanzwirkung der trommelverchromten Teile. Je besser die Vorpolitur ist, je glänzender die Trommelvernicklung ausfällt, um so gleichmäßiger und glänzender ist auch die Trommelverchromung. Die zu verchromenden Gegenstände werden in einer Kugelpoliertrommel mit Stahlkugeln vorpoliert und nach gründlichem

Spülen in Wasser $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in einem Trommel- oder Glockenapparat glänzend oder hellweiß vernickelt. Nach erneutem Spülen in fließendem, kaltem Wasser wird ohne Zwischentrocknen unmittelbar im Anschluß an die Vernicklung trommelverchromt. Ist dies nicht möglich, so trocknet man die Teile in einer Zentrifuge, nicht in Sägespänen, da man sonst nur fleckige, graue Niederschläge erhalten würde.

Bei einzelnen Stücken, die an die Anoden zu weit herankommen oder durch Aufnahme zu hoher Stromstärke teilweise einen matten, grauen Ton erhalten, kann die Glanzpolitur durch Polieren der trommelverchromten Teile in einer Poliertrommel ohne Stahlkugeln für 10–30 Minuten wieder erzielt werden. Bei Verwendung von Stahlkugeln würde der Glanz bleierne Farbe zeigen. Die Poliertrommel soll ausschließlich für die Trommelverchromung reserviert sein und zu anderen Polierungen nicht gleichzeitig verwendet werden, da bei Verunreinigungen der Trommel, besonders durch ungeeignete Poliersalze, ebenso ein fahler, bleierner Ton beim Nachpolieren trommelverchromter Teile erhalten wird. Kleinteile können eine Spiegelpolitur nur durch Polieren von Hand an einer Schwabbel erhalten.

Infolge des aggressiven Charakters des Chromtrommelelektrolyten ist naturgemäß mit einem Verschleiß der Apparatur zu rechnen. Es empfiehlt sich, die hauptsächlichsten Ersatzteile, einen Trommelmantel, eine Ersatzschnecke und eine Ersatzanode zur Auswechslung stets bereit zu halten. Eine Auswechslung des Trommelmantels ist insbesondere dann erforderlich, wenn dieser so stark verchromt ist, daß einzelne Chromniederschläge in Schichten aufreißen und abblättern. Infolge der schlechten elektrischen Leitfähigkeit dicker Chromschichten steigt bei starker Verchromung des Trommelmantels die Spannung für die Chromausscheidung in unerwünschter Weise an, und die Gegenstände werden bei sonst ordnungsgemäß arbeitendem Elektrolyten matt oder nur teilweise verchromt. Der ausgebaute stark verchromte Trommelmantel wird in Salzsäurelösung 1:1 entchromt und kann dann wieder in den Trommelautomaten eingebaut werden.

V. Die Hartverchromung.

1. Wahl des Grundmaterials.

Im Gegensatz zur Glanzverchromung, die vornehmlich zum Zwecke des Korrosionsschutzes und hochglänzenden Aussehens der Gegenstände in dünner Schicht von 0,003–0,005 mm über Zwischenschichten aufgelegt wird, bringt man bei der technischen Hartverchromung die Chromschicht stets direkt auf das Grundmaterial in Schichtstärken von 0,02–0,2 mm zur ausschließlichen Erzielung einer Oberflächenhärtung auf. Als Grundmaterial für die Hartverchromung wird vornehmlich Eisen und Stahl, in Spezialfällen auch Gußeisen oder Aluminium verwendet. Die Wahl des Grundmaterials wird bedingt durch die besonderen Anforderungen, die schon ohne Verchromung hinsichtlich Bruchfestigkeit, Zähigkeit, Elastizität, Härte und Stoßfestigkeit beim praktischen Gebrauch an das Werkstück gestellt werden. Das Grundmaterial darf nie weicher sein, als zur Verhinderung der Deformation bei Stoß und Druck erforderlich ist. Die oberflächlich harte Chromschicht, die bei den üblichen Schichtstärken von 0,02–0,2 mm noch als relativ dünne Schicht anzusehen ist, würde bei ungenügender Kernfestigkeit des Grundmaterials bei zu großer Druckbelastung in das weichere Untergrundmaterial eingedrückt werden, wenn der Untergrund dem Druck nachgibt. Alle Werkzeuge und Maschinenelemente, die auf Stoß oder Druck beansprucht werden, sind vor dem Auflegen einer Hartchromschicht in der für den Werkstoff vorgeschriebenen Weise vorzuhärten. Werkstücke, die nur einer reibenden oder gleitenden Beanspruchung ausgesetzt sind, können ohne Vorhärtung verchromt werden, so daß die galvanische Hartverchromung dort als Ersatz der üblichen Härtethoden Verwendung finden kann, wo die Gefahr besteht, daß sich die Werkstücke bei den hohen Härtetemperaturen verziehen. Das Hartverchromungsverfahren bietet den Vorteil, daß vielfach an Stelle hochlegierter Stähle ein einfacherer, unlegierter Kohlenstoffstahl verwendet werden kann, wobei für die Wahl der geeigneten Stahlsorte die an das Werkstück gestellten physikalischen und mechanischen Anforderungen entscheidend sind. Die Hartchromschicht läßt sich bei sachgemäßer Vorbehandlung sowohl auf Einsatzstählen und unlegierten Kohlenstoffstählen, wie auf den meisten legierten und hochlegierten Edelstählen in festhaftender, mit dem Grundmaterial festverankerter Form abscheiden. Bei Edelstählen mit hohem Gehalt an Chrom, Nickel oder Wolfram empfiehlt sich eine anodische Anätzung in Schwefelsäure oder Salzsäure. Gesinterte Hartmetalle, wie Widia, ebenso Wolfram können nicht verchromt werden, da auf diesen Metallen der Chromüberzug nicht in festhaftender Form abgeschieden werden kann.

2. Vorhärten und Vorschleifen.

Bei der Vorhärtung der für die galvanische Hartverchromung vorgesehenen Werkstücke müssen die für die gewählten Stahlsorten vorgeschriebenen Härtevorschriften genau eingehalten werden. Überhärtungen oder Spannungen im Grundmaterial sind zu vermeiden, da diese bei der Verchromung sich in der Weise auswirken, daß durch die unvermeidliche Wasserstoffaufnahme die Spannungsgrenze überschritten wird und das Grundmaterial reißt, oder daß nur der Chromüberzug aufreißt und abblättert. Besonderer Wert ist auf das Nachlassen zum Ausgleich der vor der Vorhärtung gebildeten Überspannungen zu legen. Nach der Vorhärtung werden die Werkstücke auf Untermaß unterschleifen, wobei örtliche Überhitzungen vermieden werden müssen. Auch wenn die durch Überhitzen blau angelaufenen Stellen noch überpoliert werden, hat sich das Gefüge so verändert, daß ein Chromüberzug nicht haftet. Um einen allseitig festhaftenden Chromniederschlag aufzulegen, genügt es nicht, das Grundmaterial nur zu überdrehen oder vorzuschleifen. Abgesehen davon, daß Drehrillen oder Rauigkeiten der Oberfläche durch den Chromüberzug nicht eingeebnet oder überdeckt werden, da die Chromkristalle genau entsprechend der Form des Untergrundes weiterwachsen, ist die Bindung der Chromschicht mit dem Grundmaterial um so mangelhafter, je rauher die Oberfläche vorbehandelt und je stärker die Chromschicht ist. Die Werkstücke erhalten vor dem Einhängen in das Chrombad einen letzten Feinschliff durch Feinschleifen mit einer Schleifscheibe oder durch Polieren an einer Schwabbel-scheibe unter Verwendung von Chromgrünmasse. Zur Verankerung der Chromschicht genügt die feine Anätzung, wie diese durch die anodische Vorbehandlung in Aufrauhbädern erzielt wird. Scharfe Kanten und Ecken sollen, soweit der Verwendungszweck es erlaubt, beim Vorschleifen leicht gebrochen oder abgerundet werden, wenn sie bei der Verchromung nicht mit Blendringen geschützt werden können. Infolge der Verdichtung der Stromlinien an Ecken und Kanten fällt der Chromniederschlag leicht spröde und brüchig aus, so daß die Chromschicht bei Stoß oder Druck ausbricht oder nur schwierig nachzuschleifen ist.

3. Kontaktgebung, Isolation und Abdeckung.

Nach dem Vorschleifen oder Polieren werden die Werkstücke mit gutem Kontakt in den Einhängenvorrichtungen befestigt. Die Richtlinien für den Bau der Einhängenvorrichtungen für die Hartverchromung wurden in dem Abschnitt „Einhängenvorrichtungen“ ausführlich behandelt. Der Bau einer richtigen Einhängenvorrichtung ist die Voraussetzung für die Erzielung eines gleichmäßigen, starken Hartchromüberzuges in kürzester Expositionszeit. Als Werkstoff zum Bau der Einhängenvorrichtungen verwendet man Flach- oder Rundkupfer bzw., wegen der mechanischen Festigkeit, unter entsprechender Vergrößerung der Querschnitte auch das schlechter leitende Flach- oder Rundeisen. Besonders zu beachten ist, daß der Leitungsquerschnitt der stromzuführenden Teile der Vorrichtungen so groß gewählt wird, daß die sich aus den Arbeitsstromdichten von 50–60 A/dm² ergebenden hohen Stromstärken ohne Übergangswiderstände oder Erwärmung aufgenommen werden. Aluminium, das eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzt, ist als Werkstoff zum Bau von Einhängenvorrichtungen ungeeignet, da sich bei der anodischen Vorbehandlung im Ätzbad an den Kontaktstellen aus Aluminium eine die Stromleitung unterbrechende, isolierende Aluminiumoxydschicht ausbildet. Wenn möglich, zieht man Rundkupfer vor, da auf rundem Material der Abdecklack besser haftet als auf Flachkupfer, dessen Ecken und Kanten zur Verbesserung der Haftfestigkeit des Abdecklackes zweckmäßigerweise abgerundet werden. Soweit in den Einhängenvorrichtungen Hilfs- und Profilanoden eingebaut werden, muß auch der Leitungsquerschnitt der Anoden besonders außerhalb des Elektrolyten so groß gewählt werden,

daß Spannungsverluste und Erwärmungen bzw. Durchschmelzen des Bleies vermieden werden. Man behilft sich vielfach damit, daß die Anode eine Seele aus Kupfer erhält, die allseitig mit Blei von 2–3 mm Stärke umkleidet und autogen verlötet wird. Alle metallisch leitenden Flächen der Einhängenvorrichtung außer den Kontaktstellen müssen mit Abdecklack isoliert werden, damit nicht die Einhängenvorrichtungen den Hauptteil des Stromes wegnehmen, sondern die Stromlinien auf die eigentlich zu verchromenden Flächen konzentriert werden. Werden die Vorrichtungen wiederholt verwendet, so muß darauf gesehen werden, daß alle abgedeckten Flächen, an denen infolge Beschädigung der Lackschicht sich Chromkristalle in Form von Bäumchen, Ästen, Spießen oder Warzen festgesetzt haben, durch Abschlagen der Anwüchse gereinigt oder sorgfältig durch Einlegen in Salzsäure entchromt und wieder neu mit Isolierlack oder Isolierband abgedeckt werden, um bei der Wiedereinhängung Stromverluste zu vermeiden. Da in den meisten Fällen nur die der Abnutzung unterliegenden Oberflächenteile hartverchromt werden müssen, sind nach Befestigung der Werkstücke in der Einhängenvorrichtung auch alle Flächen, die keinen Chromüberzug erhalten dürfen, mit einem isolierenden Lack abzudecken. Je dichter und sorgfältiger diese Abdeckung der Einhängenvorrichtungen und Werkstücke vorgenommen wird, um so weniger Verluste entstehen an Strom und Chrommetall durch Mitverchromung unnützer, metallisch leitender Flächen, um so mehr nähert sich die praktisch erforderliche Expositionszeit zur Abscheidung einer bestimmten Schichtstärke auf der eigentlich zu verchromenden Fläche dem Minimalwerte, wie dieser auf Grund der Stromausbeute für ein Hartchrombad gegebener Temperatur und Stromdichte erreicht werden kann. Nach der Verchromung kann der Lackfilm von den Werkstücken nach Aufschneiden abgezogen oder chemisch abgelöst werden. Sollen feinst vorgeschliffene Teile abgedeckt werden, so werden diese nach einem ersten Lackaufstrich mit einer Aluminiumfolie oder auch einem Isolierband aus chromsäurebeständigem Kunstharz umlegt und die Folie mit Lack abgedeckt. Man hat dann die unbedingte Gewähr, daß auch durch feinste Poren des Lackfilms hindurch sich keine Chromkristalle auf der feingeschliffenen, nicht zu verchromenden Fläche festsetzen können. Auch bei Einhängenvorrichtungen, die wiederholt gebraucht werden, verwendet man chromsäurebeständige Kunstharze in Form von Isolierfolien und Bändern, von Isolierplatten, von Rohren und Schläuchen, die über die abzudeckenden Flächen gezogen, gelegt oder gebunden werden.

4. Entfetten, Anätzen und Aufrauen.

Nach Befestigung der Werkstücke in der Einhängenvorrichtung und restlosem Durchtrocknen des Lacküberzuges werden die Werkstücke im elektrolytischen Entfettungsbad kathodisch entfettet. Als elektrolytische Entfettungsbäder können Bäder verschiedenster Zusammensetzung verwendet werden, die vornehmlich Ätznatron, Soda, Cyannatrium oder Trinatriumphosphat enthalten und je nach Zusammensetzung kalt oder warm arbeiten. Die Entfettungsbäder mit gleichzeitiger Unterkupferung sind für die Hartverchromung ungeeignet, da durch die abgeschiedene Kupferschicht die Haftfestigkeit der Chromschicht beeinträchtigt wird. Nach der Entfettung wird durch zwei- oder dreimaliges Eintauchen in das Wasser der Spülwanne gespült und in das Ätzbad übergehängt. Das Nachspülen kann in kaltem fließendem Wasser vorgenommen werden. Besser ist ein Nachspülen in angewärmtem Wasser von 40–50°, da in warmem Wasser die Alkalireste des Entfettungsbades sich leichter lösen und das Werkstück allmählich auf die Temperatur des Hartchrombades vorgewärmt wird. Die Heißspülwanne muß dann aber täglich abgelassen und das Spülwasser erneuert werden.

Nach der Entfettung kommen die Werkstücke vor dem Einhängen in das Chrombad in ein zweites Reinigungsbad, das Anätzbad oder Vorbereitungsbad. Dieses Bad hat den Zweck, durch das anodische Einhängen der Gegenstände Oxyde und Einschlüsse restlos zu beseitigen und gleichzeitig die Oberfläche zur besseren Verankerung der Hartchromschicht anzuätzen und aufzurauben. Auf Chromsäurebasis aufgebaute Vorbereitungsbadern eignen sich in gleicher Weise für die anodische Vorbehandlung von Kohlenstoffstählen wie von legierten Stählen. Zum Anätzen und Aufrauen wird das Werkstück anodisch 1–2 Minuten mit Stromdichten von 5–20 A/dm² und einer Spannung von 6–8 V eingehängt und hierauf ohne Zwischenspülen in das Hartchrombad gebracht. Je nach der Stahlsorte nimmt der Gegenstand bei dieser anodischen Vorbehandlung ein mehr oder weniger mattweißes, graues bis grauschwarzes Aussehen an. Zu lange darf die Expositionszeit nicht ausgedehnt werden, da sonst bei hochgekohten Stählen der Kohlenstoff in lockerer Form ausgeschieden und die Haftfestigkeit der Chromschicht beeinflusst wird. Legierte Stähle können 5–10 Minuten exponiert werden, bis sie eine leicht matte, oft schwer sichtbare Ätzung der Oberfläche erhalten. Hochlegierte Edelfähle werden zweckmäßiger in Schwefelsäure von 52–54° Bé oder in Salzsäure 1:1 anodisch aufgeraut und nach sorgfältigem Spülen in warmem Wasser in das Hartchrombad gebracht. Das besonders von amerikanischer Seite empfohlene Verfahren, durch anodische Umschaltung im Chrombade selbst aufzurauben, hat sich nicht eingeführt, da durch diese anodische Vorbehandlung das Chrombad sich nicht nur durch Eisen verunreinigt, sondern vor allen Dingen in unerwünschter Weise an dreiwertigen Chromsalzen anreichert.

5. Durchführung der Hartverchromung.

Die Stärke des aufzutragenden Hartchromüberzuges ist abhängig von der Zusammensetzung des Bades, der Stromstärke, Temperatur und Expositionszeit. Während bei der Schmuckverchromung zwecks Erzielung einer optimalen Streufähigkeit die Konzentration des Chrombades zwischen 400 und 450 g/l CrO₃ schwankt, werden die Bäder für die Hartverchromung mit 200–250 g/l CrO₃, entsprechend einer Bé-Zahl von 20–25°, angesetzt. Die verdünnten Bäder besitzen gegenüber den konzentrierteren eine höhere Stromausbeute und damit in der Zeiteinheit ein schnelleres Dickenwachstum. Zur Erzielung größter Härte wird bei der technischen Hartverchromung mit Stromdichten von 40–60 A/dm² bei einer Temperatur von 50–55° gearbeitet. Um in bestimmter Zeit eine festgelegte Schichtstärke zu erreichen, muß vor dem Einhängen der Werkstücke in das Hartchrombad die Oberfläche der zu verchromenden Flächen errechnet werden. Die einzustellende Stromstärke ergibt sich als Produkt der errechneten Oberfläche in dm² und der Stromdichte in A/dm². Normalerweise wird eine mittlere Stromdichte von 50 A/dm² eingestellt. Während der Dauer der Exponierung im Hartchrombad ist die Stromstärke konstant zu halten. Stromschwankungen sind zu vermeiden, da sie die Veranlassung geben für die Abscheidung verschieden harter und blätternder Niederschläge. In gleicher Weise sind Temperaturschwankungen zu vermeiden, da bei sinkender Badtemperatur härtere und sprödere Niederschläge, bei steigender Badtemperatur weichere Chromüberzüge abgeschieden werden. Ungleichmäßige, in ihrer Härte verschiedene, aufeinanderliegende Chromniederschläge führen zur Schichtenbildung und spröden Überzügen, die infolge innerer Spannung reißen oder abblättern. Die Badtemperatur ist konstant zu halten und, soweit eine automatische Temperaturregelung nicht eingebaut ist, sorgfältig zu überwachen.

Kennt man die Stromausbeute für ein Chrombad einer gegebenen Zusammensetzung, so läßt sich die zur Abscheidung einer bestimmten Schichtstärke erforder-

liche Expositionszeit nach der früher besprochenen Formel¹⁾ berechnen. Die aus der Stromausbeute zu errechnende Expositionszeit ergibt indessen nur die Mindestexpositionszeit, die zur Erzielung einer Mindestdicke des Chromüberzuges auf allen Flächen eines profilierten Körpers meist nicht ausreicht. Bei der praktischen Verchromung in den Einhängenvorrichtungen entstehen rechnerisch nicht erfaßbare Stromverluste durch ungenügenden Kontakt, unerwünschte Stromaufnahme der Einhängenvorrichtungen, porige oder nadelstichartige Durchbrechungen der Lack-schicht und Ausbildung spießiger und knolliger Chromkristalle an diesen Stellen, durch ungleichmäßige Stromlinienverteilung und Anhäufung der Stromlinien an Ecken und Kanten. Die einzelnen Werkstücke einer Badcharge nehmen nicht den gleichen Strom auf und erhalten zwangsläufig ungleich starke Chromschichten. Bei größeren Werkstücken und Flächen wird an den Ecken und Kanten die Chromschicht stärker aufgetragen als in der Mitte. Ein Werkstück kann jedoch erst dann aus dem Chrombad genommen werden, wenn auch die Stellen der geringsten Schichtauflage das Mindestmaß erreicht haben. Bei einer mittleren Stromdichte von 50 A/dm² und einer Arbeitstemperatur von 55° werden für die Abscheidung einer Schichtstärke von 0,1 mm theoretisch im schwefelsauren Chrombade 2½ Stunden, im kieselflußsauren Bade 2 Stunden benötigt, während in der Praxis, je nach den mehr oder weniger unvermeidlichen Verlusten durch Ablenkung des Stromes von den eigentlich zu verchromenden Flächen, eine entsprechend längere Expositionszeit erforderlich ist.

Wie bereits früher beschrieben, besteht für jede Badtemperatur ein Arbeitsintervall, das jeweils durch eine minimale und eine maximale Stromdichte für die Abscheidung harter, glänzender Niederschläge begrenzt ist, und das mit steigenden Stromdichten über ein Gebiet mattglänzender, noch schleiffähiger Überzüge in das Gebiet der unbrauchbaren rauhen und spröden Niederschläge übergeht. Das günstigste Arbeitsintervall, um in kürzester Zeit einen glänzenden, harten und starken Chromüberzug zu erhalten, liegt bei einer Badtemperatur von 55° und Stromdichten von 40–60 A/dm². Unter Berücksichtigung der Stromlinienhäufung an Ecken und Kanten wählt der praktische Verchromer eine mittlere Stromdichte von 50 A/dm². Keinesfalls darf die Stromdichte für eine gegebene Form so groß sein, daß unter Überschreitung des Arbeitsintervalls die Kanten und Ecken rauh, knospig oder warzig anfallen. Scharfe Kanten und Ecken werden zweckmäßigerweise zum Abfangen der Randstromlinien mit leitenden Kupfer- oder Eisendrähten, mit Blindringen oder Blendscheiben abgeschirmt.

Bei profilierten Körpern mit scharfen Kanten, beispielsweise Gewindelehren, wird man, soweit Stromblenden nicht angebracht werden können, nur mit einer mittleren Stromdichte von 30–40 A/dm² unter entsprechender Verlängerung der Expositionszeit arbeiten, um trotz der Stromlinienhäufung an den Kanten die maximal zulässige Stromdichte für die Abscheidung glänzender, harter, schleiffähiger Chromüberzüge nicht zu überschreiten.

Bei Beschickung eines Bades sollen in ein und derselben Badcharge möglichst Gegenstände der gleichen Form und Größe eingebracht werden. Es ist beispielsweise nicht möglich, einen Kaliberdorn von 100 mm Durchmesser und einen solchen von 10 mm Durchmesser gleichzeitig zu verchromen, da der kleinere Körper stets eine größere Stromstärke aufnimmt, so daß die zulässige maximale Stromdichte von 60 A/dm² überschritten wird, und dadurch der Chromniederschlag viel zu stark, spröde und brüchig anfällt, während der größere Körper einen viel zu schwachen Chromüberzug erhält. Beim Einhängen in das Chrombad muß zwischen den einzel-

¹⁾ S. S. 32.

nen Werkstücken genügend Abstand eingehalten werden, damit die Teile sich nicht gegenseitig abblenden und von den Stromlinien möglichst gleichmäßig getroffen werden. Der Abstand des einen Stückes vom anderen ist abhängig von der Größe und Form der Werkstücke. Je größer der Durchmesser, bzw. je breiter der Körper ist, um so größer muß auch sein Abstand vom nächsten Teil im Chrombade vorgehen sein. Längere Werkstücke müssen weiter voneinander entfernt hängen als kurze Werkstücke. Erfahrungsgemäß soll beispielsweise bei zylindrischen Körpern, soweit diese nicht mit zylindrisch angeordneten Anoden verchromt werden, der Abstand des einen Werkstückes vom anderen das $1\frac{1}{2}$ bis 2fache des Durchmessers betragen. Die Werkstücke müssen so eingehängt werden, daß der bei der Verchromung entstehende Wasserstoff bequem entweichen kann, da Wasserstoffbläschen, die sich auf der Unterseite festsetzen, einen porigen, löcherigen Niederschlag ergeben oder die Chromabscheidung durch Zurückdrängen des Chromelektrolyten ganz verhindern. Zylindrische Körper, wie Kaliberzapfen, Kaliberdorne, Wellen, Spindeln usw., werden senkrecht in das Bad eingehängt, Preßstempel und ähnliche Teile, bei denen auch die Bodenfläche verchromt werden soll, leicht geneigt. Je nach der Größe des Körpers muß die Badflüssigkeit 5–10 cm über dem oberen Ende des Werkstückes stehen, damit eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien noch möglich ist. Die Werkstücke sind so tief einzuhängen, daß auch bei einem Zurückgehen des Badspiegels infolge der Wasserverdunstung dieser Flüssigkeitsstand erhalten bleibt. Vom Boden der Wanne muß das Werkstück 10–15 cm entfernt sein, damit nicht beim Aufwirbeln des unvermeidlichen Badschlammes rauhe, sandige Niederschläge erhalten werden. Vor und während der Verchromung soll der Elektrolyt nicht aufgerührt werden. Schwebekörper bedingen einen rauhen, porösen Überzug. Temperatur und Stromstärke sind während der Dauer der Exposition konstant zu halten. Stromunterbrechung von längerer Dauer ist wegen der Gefahr einer Schichtenbildung zu vermeiden. Bleibt ein verchromtes Werkstück längere Zeit stromlos im Bade hängen, so bildet sich eine Oxydschicht, auf welcher eine zweite Chromschicht nicht mehr haftet. Vielfach besteht der Wunsch, während der Verchromung die schon erreichte Schichtstärke zu messen. Dies ist möglich, wenn das Werkstück ohne Abspülen der Chrombadflüssigkeit über dem Chrombade mittels eines für diesen Zweck bereit gehaltenen Mikrometers nachgemessen und sofort wieder in das Chrombad eingehängt wird, ohne daß die Stromstärke verändert wird.

Die hartzuverchromenden Werkstücke werden normalerweise über Maß aufgeschromt und nach der Verchromung mit Schleifscheiben auf das genaue Maß nachgeschliffen. Eine „Auf-Maß-Verchromung“ innerhalb enger Toleranzen im Chrombade selbst ist technisch schwer durchführbar, da sich schon durch die unvermeidlichen Stromverluste, durch Kontaktfehler und ungleichmäßige Stromlinienverteilung die Expositionszeit rechnerisch schwer erfassen läßt und der Chromniederschlag bei profilierten Teilen nicht vollständig gleichmäßig aufgelegt werden kann. Eine Auf-Maß-Verchromung wird in Ausnahmefällen nur dort durchgeführt, wo bei schwächeren Chromauflagen beschränkte Toleranzen zulässig sind. Durch geeignete Anordnung der Anoden muß jedoch für eine möglichst gleichmäßige Stromlinienverteilung Vorsorge getroffen und an Hand praktischer Versuche die Expositionszeit festgelegt werden, in welcher in den zulässigen Toleranzen das Maß erreicht wird.

Während der Hartverchromung darf der Strom nicht unterbrochen oder das Werkstück zum Nachmessen aus dem Bade herausgenommen, hierbei in Wasser gespült und wieder eingehängt werden, da sich auf der Chromschicht sehr schnell ein dem Auge unsichtbarer Oxydfilm bildet, auf dem eine zweite Chromschicht nicht haftet. Trotz dieser dem Hartchrom eigenen Schwierigkeiten wurden Verfahren in Vorschlag gebracht, ohne Entfernung einer alten Chromschicht Chrom auf Chrom auf-

zulegen. Voraussetzung für die neue Aufchromung ist, daß die auf der ersten Chromschicht befindliche Oxydschicht beseitigt und sofort die zweite Chromschicht mit der gleichen Stromdichte und Badtemperatur aufgetragen wird wie bei der ersten Verchromung. Das schon verchromte Werkstück wird zunächst durch Einhängen in Wasser von 50–60° auf die Temperatur des Hartchrombades erwärmt und für einige Sekunden im Vorbereitungsbad oder besser durch Umpolen auf der Warenstange des Hartchrombades anodisch aufgeraut, wobei die Oxydschicht entfernt und die Oberfläche leicht angeätzt wird. Nach dem Umhängen bzw. Umschalten wird in normaler Weise weiter hartverchromt. PERSOL schlug an Stelle der Umpolung vor, das Werkstück im Chrombade mit der Anode kurzzuschließen, wobei sich ein Element bildet, in dem der Strom im Bade vom Chrom zum Blei fließt und dabei die Chromschicht leicht anätzt. Nach einigen Sekunden wird die Stromquelle unter Aufheben des Kurzschlusses eingeschaltet. Die Verstärkung eines Chromüberzuges gelingt, wie erwähnt, nur dann, wenn die beiden aufeinanderliegenden Schichten mit genau gleicher Stromdichte und Temperatur erzeugt wurden. Geringe Änderungen der Abscheidungsbedingungen führen zu inneren Spannungen und zu einem Aufreißen oder Abblättern der Schichten bei der späteren mechanischen Beanspruchung. Da normalerweise die Abscheidungsbedingungen einer abgenutzten Chromschicht später nicht mehr festliegen, ist eine Nachverchromung mehr oder weniger schwierig und im Interesse der Betriebssicherheit und Haftfestigkeit des Chromüberzuges nicht zu empfehlen.

6. Nachbehandlung und Nachschleifen der Hartchromniederschläge.

Nach Herausnahme der verchromten Gegenstände aus dem Chrombade spült man die noch anhaftende zähe Chrombadflüssigkeit durch Eintauchen in heißes Wasser von 60–70° sorgfältig ab und trocknet an der Luft. Ein Nachspülen in kaltem fließendem Wasser ist zu vermeiden, da bei zu schneller Abschreckung der aus dem warmen Chrombad kommenden Gegenstände die Chromschicht an der Oberfläche leicht Risse und Sprünge bekommt.

Bei sachgemäßer Arbeit fällt der Hartchromüberzug mattglänzend bis glänzend, glatt und porenfrei aus. Zur oberflächlichen Prüfung der Härte verwendet man eine Schlichtfeile, die den Chromüberzug nicht angreifen darf. Nach dem Trocknen wird auf das genaue Maß nachgeschliffen oder, wo es auf genaue Toleranzen nicht ankommt, an einer Schwabbelscheibe mit Chromgrünmasse nachpoliert. Soll ein hartverchromtes Werkstück noch bearbeitet werden, so kann diese Formveränderung der Oberfläche infolge der Härte der Chromschicht nur mit Schleifmaschinen erfolgen. Eine Bearbeitung durch Fräsen, Reiben, Schruppen, Walzen oder Abdrehen ist nicht durchführbar. Entsprechend der allgemeinen Regel, wonach ein hartes Material mit weichen Schleifscheiben bearbeitet werden muß, dürfen zum Schleifen von Hartchrom keine zu harten Schleifscheiben verwendet werden, ebenso keine zu großen Schleifgeschwindigkeiten, da in beiden Fällen das Werkstück zu stark erhitzt wird und die Hartchromschicht infolge innerer Spannungen beim Schleifen aufreißt und abblättert. Je nach Form und Schleifgeschwindigkeit eignen sich zum Schleifen von Hartchrom die weichen und mittelharten Schleifscheiben der Härte J, K, L und M und der Körnung 60–80–120. Für feinste Politur verwendet man die sogenannten Läpp-Pulver aus feinst gemahlenem Chromoxyd, die auf Kupfer- oder Gußeisenscheiben aufgetragen werden. Naßschliff unter reichlichem dauerndem Zufluß der Kühlflüssigkeit erhöht die Schleifwirkung und verhindert eine einseitige Erwärmung und damit das Reißen der Hartchromschicht. Die Schleifgeschwindigkeit richtet sich nach Form und Art des Werkstückes, zweckmäßigerweise beträgt sie bei zylindrischen Körpern 15–20 m/s. In manchen Fällen empfiehlt es sich

im Hinblick auf die spätere mechanische Beanspruchung, vor dem Schleifen die hartverchromten Werkstücke in einem Ölbad oder auch in einem Trockenofen auf 180–200° zu erwärmen und nachzulassen, um den Wasserstoff, der während der Verchromung von dem Grundmaterial und der Chromschicht aufgenommen wurde, zu entfernen und damit innere Spannungen und die durch die Wasserstoffaufnahme bedingte Sprödigkeit des Grundmaterials auszugleichen und die Haftfestigkeit der Chromschicht noch zu steigern. Diese thermische Nachbehandlung wird angewendet vor allem bei gewaltbeanspruchten Teilen, wie Ziehringen, Zieh-dornen, Bohrern, Gewindeschneidern und Reibahlen. Das Ölbad oder der Trockenofen wird elektrisch beheizt und mit automatischer Temperaturreglung ausgestattet, damit Überhitzungen vermieden werden. Beim Ölbad verwendet man ähnlich wie bei der Härtung ein Mineralöl von hohem Siede- und Flammpunkt, das auf 180 bis 200° erwärmt wird. Die verchromten Gegenstände verbleiben $\frac{1}{2}$ –2 Stunden, je nach der Natur des Grundmaterials, der Stärke der Chromschicht und der Größe des Werkstückes, in dem heißen Öl und werden an der Luft abgekühlt.

7. Einige Anwendungsgebiete der Hartverchromung.

a) **Lehren und Meßwerkzeuge**, wie Lehrdorne, Lehrbolzen, Kaliberringe oder Rachenlehren werden 0,03–0,05 mm stark verchromt und erhalten dadurch eine 8–10fache Lebensdauer gegenüber unverchromten Teilen. Die Lehren müssen vor der Verchromung in der üblichen Weise vorgehärtet werden. Bei neuen Lehren wird zweckmäßig 3–4° Rockwell unter die für die gleiche Lehre in unverchromtem Zustand übliche Härte vorgehärtet und zur Vermeidung von Spannungen nachgelassen. Kaliberbolzen und Kaliberringe werden auf 55–60° Rockwell vorgehärtet, auf ein Untermaß von 0,05–0,10 mm im Durchmesser unterschliffen und 0,1–0,2 mm im Durchmesser verchromt. Lochlehren und Rachenlehren werden auf 45–50° Rockwell vorgehärtet, auf 0,07–0,15 mm im Durchmesser unterschliffen und auch stark über Maß aufgeschromt, um beim Nachschleifen genügend Spielraum zu haben. Bei allen Arten von Lehren sollen scharfe Ecken und Kanten, soweit dies meßtechnisch zulässig ist, zur Erleichterung des Nachschleifens abgerundet werden.

b) **Maschinenteile**, wie Lagerwellen, Lagerzapfen, Kurbelwellen, Spindeln, Preßstempel und ähnliche Maschinenelemente, die vornehmlich einer reibenden und gleitenden Beanspruchung unterworfen sind, werden vor der Verchromung 0,05 bis 0,2 mm im Durchmesser unterschliffen, über Maß verchromt und auf das genaue Maß nachgeschliffen. Stärkere Schichten werden nur auf abgenutzten Teilen aufgelegt, die wegen Anfressungen oder einseitiger Abnutzung stärker unterschliffen werden müssen. Versehentlich unter Maß geschliffene Maschinenteile lassen sich in gleicher Weise durch Aufbringen einer Hartchromschicht wiederherstellen. Als Grundmaterial verwendet man die gleichen Baustähle, wie diese sich ohne Verchromung für die gleichen Verwendungszwecke eignen. Teile, die neben reibender und gleitender Beanspruchung einer Stoß- oder Druckbelastung ausgesetzt sind, werden vor der Verchromung in normaler Weise gehärtet. Als Lagermetalle für bewegliche, hartverchromte Maschinenteile eignen sich die meisten im Handel befindlichen Lagermetalle wie Bleibronze, Aluminiumbronze und auch Gußeisen oder Kunstpreßstoff. Chrom auf Chrom als Gegenlager ist nicht geeignet, da dieses sehr schnell frißt. Wird eine verchromte Welle oder Spindel in einem Gegenlager aus den handelsüblichen Lagermetallen relativ schnell angefressen, so ist nicht etwa die Chromschicht zu weich, sondern das gewählte Lagermetall oder auch das Schmieröl ungeeignet und muß durch geeignetes Material ersetzt werden.

c) **Ziehwerkzeuge für Kaltzug** werden je nach Größe und Beanspruchung mit Chromschichten von 0,03–0,2 mm belegt, wodurch der Verschleiß erheblich vermindert

und eine 5–20fache Leistungssteigerung gegenüber unverchromten Werkzeugen erzielt wird. Hartverchromte Ziehwerkzeuge eignen sich in gleicher Weise zum Kaltziehen von Eisen, Kupfer und Aluminium wie von plattiertem Material, z. B. kupfer- oder messingplattiertem Eisen. Als Grundmaterial bewähren sich die einfachen Kohlenstoffstähle und niedrig legierten Edelmstähle, die bei der hohen Beanspruchung auf Stoß und Druck naturgemäß vor der Verchromung nach den Vorschriften der gewählten Stahlsorte vorgehärtet sein müssen. Soweit die Form des Werkzeuges es zuläßt, sind Ecken und Kanten abzurunden, um die Abscheidung eines spröden Chromniederschlags durch Stromlinienhäufung und damit ein Ausbrechen der Chromschicht an den Ecken im Gebrauch zu verhindern. Gegebenenfalls werden während der Verchromung auch Blendringe aufgesetzt, deren Bohrung genau der Bohrung des Ziehringes entsprechen muß. Nach der Verchromung werden die Ziehwerkzeuge vielfach zur Entspannung und Entfernung des Wasserstoffes $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in einem Ölbad von 180–200° nachbehandelt.

Eine große Materialersparnis für den Betrieb ergibt die Möglichkeit, das verchromte Werkzeug nach der Abnutzung wiederholt neu zu verchromen. Vor dem Aufbringen einer zweiten Chromschicht ist die alte, teilweise abgenutzte Chromschicht auf elektrolytischem Wege im alkalischen Entchromungsbad zu entfernen, die Oberfläche leicht zu überschleifen und dann erst neu zu verchromen. Nach wiederholtem Verchromen und Entchromen haftet die Hartchromschicht infolge Übermüdung der Oberfläche oft schlecht, die Werkstücke werden dann ausgeglüht, ein zweites Mal gehärtet, stärker unterschleifen und neu verchromt.

d) Preßwerkzeuge und Preßformen für die Verarbeitung von Kunstpreßstoffen werden bei der großen Druckbeanspruchung in normaler Weise vorgehärtet und vor der Verchromung auf Spiegelpolitur vopoliert. Bei Preßformen genügt im allgemeinen ein dünner Hartchromniederschlag von 0,01–0,02 mm, wie er in einer Expositionszeit von 1–2 Stunden bei einer Stromdichte von 40–50 A/dm² und einer Badtemperatur von 50–55° niedergeschlagen wird. Die Formen werden auf Maß vorgeschliffen und vor und nach der Verchromung mit geeigneten Filzkegeln oder Schwabbelscheiben und Chromgrünmasse auf Spiegelpolitur poliert. Bei der Verchromung von gebrauchten Formen wird oft die Beobachtung gemacht, daß trotz Überpolieren der Oberfläche und trotz sorgfältiger Entfettung und Aufräuhung die Chromschicht nicht haftet. Die Ursache liegt darin, daß bei den gebrauchten Formen in dem Auge unsichtbaren Poren Reste der Preßmassen haften, die durch ein Überpolieren oder anodisches Aufräuhern nicht entfernt werden und isolierend auf die Haftfestigkeit der Chromschicht wirken. Schon gebrauchte Formen werden zweckmäßig vor dem Auflegen eines Chromüberzuges einige Tausendstel Millimeter unterschleifen und erst dann an der Schwabbelscheibe auf Hochglanz vopoliert. Die meist stark profilierten Werkstücke werden mittels einer die Form allseitig fest umschließenden Schelle in einem Rahmengestell horizontal mit ihrer Öffnung nach oben befestigt und eine der Form des Werkstückes nachgebildete Profilanode in möglichst gleichem Kathodenabstand isoliert eingebracht. Das Werkstück muß so eingehängt werden, daß der Wasserstoff leicht entweichen kann, wobei auch die Profilanoden zweckmäßigerweise geschlitzt oder gelocht werden. Bei einfachen Profilen wird die Innenanode als Rosette oder Spirale aus Blei ausgebildet, bei komplizierten Profilen wird ein genaues Spiegelbild aus Bleiblech von 2–3 mm Stärke angefertigt.

e) Prägestempel, Stanzen, Gesenke und ähnliche Werkzeuge werden in gleicher Weise wie Preßformen verchromt. Da diese Werkstücke sämtlich auf Stoß und Druck beansprucht werden, muß das Grundmaterial auf normalem Wege vorgehärtet werden und eine solche Kernfestigkeit besitzen, daß es auch ohne Verchromung bei

starker Belastung nicht eingedrückt wird. Bei der einseitigen Druckbelastung und hohen Wärmebeanspruchung können starke Chromschichten nicht aufgelegt werden, da diese ausbrechen und blättern. Die Niederschläge sind im allgemeinen 0,01 bis 0,02 mm stark, wie sie in einer Expositionszeit von 1–2 Stunden mit Stromdichten von 40–50 A/dm² bei einer Badtemperatur von 50–55° erhalten werden. Bei Schmiedegesenken kann bei Verchromung an Stelle hochlegierter Stähle vielfach ein temperaturbeständiger, billiger Kohlenstoffstahl verwendet werden; die Oberfläche des Gesenkes wird weniger abgenutzt, das geschlagene Stück kann schneller abgehoben werden, und die Abmessungen des Gesenkes werden bis zur Abnutzung des Chromüberzuges nicht verändert. Nach teilweiser Abnutzung der Chromschicht wird im alkalischen Entchromungsbad anodisch entchromt und mehrfach aufgeschromt, solange die Form selbst nicht beschädigt ist. Sind die Gesenke wenig profiliert, werden sie normalerweise allseitig in einem Stromführungsring befestigt, mit der zu verchromenden Fläche senkrecht nach oben in das Chrombad eingehängt und mit planen Seitenanoden verchromt. Zwecks gleichmäßiger Deckung der eigentlichen Schlagflächen sind alle übrigen Flächen des Gesenkes mit Isolierlack abzudecken. Bei profilierten Gesenken wird in ähnlicher Weise wie bei Preßformen mit Profilanoden gearbeitet, die der Form des Werkstückes genau angepaßt sind.

f) Für Schneidwerkzeuge hat sich die Hartverchromung nur in beschränktem Umfange bewährt, da nicht jedes Schneidwerkzeug in gleicher Weise dazu geeignet ist. Mit verchromten Werkzeugen kann eine 3–10fache Leistungssteigerung erzielt werden bei der Bearbeitung von Gußeisen, Nichteisenmetallen, wie Messing, Kupfer, Bronze, Aluminium und Aluminiumlegierungen, von Kunstpreßstoffen, Holz, Hartgummi und Fiber. Für die Bearbeitung von Eisen und Stahl über 40 kg/mm² Festigkeit, insbesondere bei schweren Schnitten, ist ein verchromtes Schneidwerkzeug weniger geeignet, wenn auch bei leichteren Schnitten in einzelnen Fällen ganz beachtliche Mehrleistungen erzielt werden können.

Zur Hartverchromung werden vornehmlich neue, noch nicht gebrauchte Werkzeuge verwendet, die 4–5° Rockwell weniger als normal vorgehärtet und allseitig auch an den nicht zu verchromenden Seitenflächen fein geschliffen werden müssen. Für eine Verchromung sind die nur an den Schneidkanten geschliffenen Werkzeuge ungeeignet, da die harte Zunderschicht durch Beizen oder durch das elektrolytische Vorbereitungsbad nicht entfernt werden kann, und die Chromschicht an den Übergangsstellen zu den geschliffenen Flächen leicht abblättert. Es empfiehlt sich nicht, auf Schneidwerkzeuge starke Schichten aufzulegen. Infolge Stromlinienhäufung fällt die Chromschicht an den Schneiden spröde und brüchig an, so daß das Nachschleifen schon Schwierigkeiten macht oder die Chromschneide infolge der örtlich sehr hohen Druckbelastung im Gebrauche ausbricht. Schneidwerkzeuge werden zweckmäßigerweise mit einem dünnen Hartchromüberzug von 0,0025–0,005 mm versehen. Für guten Schnitt werden die Werkzeuge mit Rückenschliff vor Gebrauch auf der Rückenfläche, Werkzeuge mit Brustschliff an der Brust unter Entfernung des Chromüberzuges nachgeschliffen.

g) Für Druckplatten, Galvanos, Tiefdruck- und Kattundruckwalzen hat die Hartverchromung ebenfalls ein ausgedehntes Anwendungsgebiet gefunden, wobei die graphische Industrie als erste das Verfahren der Oberflächenhärtung durch elektrolytische Verchromung einführte. Die große Härte des Chroms, seine farbabstoßende Wirkung und seine chemische Beständigkeit gegen Farbstoffe und Chemikalien, welche Kupfer, Nickel oder Eisen sonst angreifen, ermöglichen höchste Druckauflagen bei klarer, scharfer Bildwiedergabe unter gleichzeitiger Leistungssteigerung der Maschinen, da zeitraubende Auswechslungen nicht erforderlich sind. Die Chromschicht wird in einer äußerst dünnen Schicht von etwa 0,002–0,005 mm aufgetragen.

Matte oder gar rauhe Niederschläge sind die Ursache für das unliebsame Tönen. Nur der glatte glänzende Chromüberzug besitzt jene farbabstoßende Wirkung, durch die ein sauberer, klarer Druck bei reinem Weiß erzielt werden kann. Bei der Verchromung von Stahl- und Kupferdruckplatten, von Nickel- und Kupfergalvanos werden die Platten einzeln in eine Vorrichtung zwischen Kupferleisten eingespannt, im elektrolytischen Entfettungsbad kathodisch entfettet, nach Spülen in Wasser 3–5 Minuten in verdünnter Schwefelsäure (1:3) gebeizt und nach nochmaligem Spülen in Wasser in dem auf 45° angewärmten Chrombade mit Stromdichten von 15–20 A/dm² $\frac{1}{2}$ –2 Stunden verchromt. In ähnlicher Weise werden die Tiefdruckzylinder und Kattundruckwalzen verchromt. Die Zylinder werden dabei in der Einhängenvorrichtung durch einen kleinen, angebauten Motor langsam gedreht zur Erzielung eines vollständig gleichmäßigen Überzuges.

h) Zylinder und Zylindereinsätze von Verbrennungsmotoren werden hartverchromt, da hier neben der Oberflächenhärte vor allem die Temperaturbeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit der Chromschicht gegen die Angriffe der Verbrennungsstoffe den Verschleiß auf 10–25% der Abnutzung des gleichen nicht verchromten Zylinders herabsetzt. Verchromt werden Zylinderblöcke mit 2, 4, 6 und mehr Bohrungen aus Gußeisen, sowie Zylindereinsätze aus Stahl oder Gußeisen in kleinen, mittleren und größten Dimensionen. Die Stärke der aufzutragenden Chromschicht bzw. das vorzuschleifende Untermaß ist abhängig von der Motorentype, der zu erwartenden Belastung, dem Abnutzungswiderstand und der Gußeisensorte. Bei Automobilzylindern werden unter Zugrundelegung einer Abnutzung von 0,001 mm für 1000 km bei verchromten Laufflächen Schichtstärken von 0,03–0,06 mm aufgetragen, während für große und größte Zylinder von Diesel- und Schiffsmotoren Chromschichten von 0,3–0,5 mm erforderlich sind. Zur Abscheidung eines glatten, knospenfreien Chromüberzuges werden die Zylinderflächen vor der Verchromung fein geschliffen oder noch besser gehont. Durch die zweckentsprechende Anordnung und Form der Innenanode, die genau zentriert in die Bohrung eingesetzt wird, wird ein gleichmäßiger Chromüberzug aufgelegt. Alle außerhalb der zu verchromenden Zylinderlauffläche liegenden Teile der Anode und des Zylinders werden mit Lack abgedeckt.

Zur Abblendung der Randstromlinien werden an den beiden Enden der Zylinderbohrungen Verlängerungsringe aufgesetzt, deren Bohrung genau dem Durchmesser des Zylinders entspricht. Bei Zylinderblöcken mit mehreren Bohrungen erhält zweckmäßigerweise jede Innenanode einen getrennten Anschluß, bzw. jeder Block einen separaten Stromregulator zur Einstellung einer stets gleichen Stromstärke. Nicht jede Gußeisenlegierung ist für die Verchromung geeignet. Legierungen mit hohem Gehalt an freiem Kohlenstoff und Silicium decken nur sehr ungleichmäßig oder überhaupt nicht, während der sogenannte Schleuderguß für die Hartverchromung sich vorzüglich eignet. Von besonderer Bedeutung ist die Art der Vorbehandlung, die durch einen praktischen Versuch jeweils festzulegen ist. Je nach der Zusammensetzung des Gußeisens wird elektrolytisch oder mit nassem Wiener Kalk von Hand entfettet und im Vorbereitungsbad auf CrO₃-Grundlage anodisch vorbehandelt, oder auch ohne anodische Vorbehandlung direkt verchromt. Das stark poröse Gußeisen nimmt während der elektrolytischen Entfettung und der Verchromung sehr viel Wasserstoff auf, der zweckmäßigerweise durch Erhitzen der Zylinder in einem Trockenofen oder Ölbad auf 180–200° für die Dauer von 2–3 Stunden entfernt wird. Es ist nicht möglich, im Rahmen dieses Buches alle Anwendungsgebiete der technischen Hartverchromung zu behandeln. Es sei deshalb auf die ausführliche Darstellung von R. BILFINGER¹⁾ verwiesen.

¹⁾ Hartverchromungsverfahren (SV.)

VI. Die Schwarzverchromung.

Ein der normalen Verchromung nahestehendes Verfahren ist die Schwarzverchromung, die in beschränktem Umfange auf Spezialgebieten Eingang gefunden hat. Das Wesen der Schwarzverchromung besteht darin, daß kathodisch unter Anwendung einer gegenüber der normalen Verchromung wesentlich höheren Stromdichte ein Chromüberzug niedergeschlagen wird, der je nach der Temperatur des Bades in grauer bis schwarzer Farbe anfällt. Dieser schwarze Chromüberzug ist gegenüber anderen Metallfärbungen mechanisch relativ widerstandsfähig und hitzebeständig und wird vor allen Dingen dort verwendet, wo die physikalischen Eigenschaften eines sogenannten absolut schwarzen Körpers verlangt werden. Der Niederschlag läßt sich auf Eisen, Kupfer, Messing und Aluminium direkt auftragen. Wird Wert darauf gelegt, daß das zu überziehende Metall gleichzeitig gegen Korrosion geschützt wird, so müssen in gleicher Weise wie bei der Glanzverchromung Zwischenschichten in Form einer starken Unternicklung oder Unterkupferung verwendet werden.

Wie bei der Glanzverchromung schon ausgeführt wurde, werden in einem normalen Chrombade bei Anwendung hoher Stromdichten und niedriger Temperatur nach Überschreiten des Glanzintervalles graue bis schwarze Chromniederschläge erhalten, die indessen fleckig und ungleichmäßig anfallen und deshalb technisch nicht verwertbar sind. Gleichmäßig schwarze Chromüberzüge können aus einem schwefelsäurefreien Chromelektrolyten abgeschieden werden, dem nach einem Verfahren der Siemens & Halske A.-G. organische Carbonsäuren zugesetzt werden. Die besten Bedingungen für die Abscheidung eines schwarzen Chromniederschlages sind eine Konzentration der schwefelsäurefreien Chromsäure zwischen 250 und 400 g/l und ein Zusatz von Essigsäure in einer Menge von 1–5 cm³/l. Da die technische Chromsäure stets schwefelsäurehaltig ist, muß zur Entfernung der Schwefelsäure nach dem Auflösen der Chromsäure das Bad mit der errechneten Menge Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat abgekocht werden. Dann wird die Essigsäure zugesetzt, und das Bad ist gebrauchsfertig. Gearbeitet wird mit einer kathodischen Stromdichte von 80–100 A/dm² und Spannungen von 8–12 V bei einer Badtemperatur von 10–20°. Bei diesen hohen Stromdichten und Spannungen wird naturgemäß ein großer Teil der Stromenergie in Wärme umgesetzt. Diese Wärme muß durch Kühlung wieder beseitigt werden, da bei Temperaturen über 25° nur graue, fleckige Niederschläge erzielt werden. Je kälter der Chromelektrolyt gehalten wird, ein um so gleichmäßigerer schwarzer Ton der Verchromung läßt sich erreichen. Bei einem im Verhältnis zur Strombelastung relativ großen Badvolumen kann die intensive Kühlung des Chrombades mit Wasser, unter Zugrundelegung einer Wassertemperatur von 5 bis 8°, durch Kühlschlangen und indirekte Kühlung der Außenwanne durchgeführt werden, bei größeren Bädern ist indessen der Einbau einer Ammoniak-Kühleinrichtung erforderlich, wodurch die Gestehungskosten der technischen Schwarzverchromung stark beeinflußt werden. Abgesehen von der besonderen Kühleinrichtung gelten für die Schwarzverchromung hinsichtlich Aufbau der Anlage, Absaugung der Badnebel, Einhängetechnik und Kontaktgebung, Vorbehandlung und Vorentfettung der Gegenstände die gleichen Gesichtspunkte, wie sie bei der Glanzverchromung und technischen Hartverchromung ausführlich beschrieben wurden.

Bei der Einhängung und Kontaktgebung der schwarzzuverchromenden Gegenstände ist darauf zu achten, daß der Querschnitt der Einhängevorrichtungen so groß gewählt wird, daß die hohe Stromdichte von 100 A/dm² ohne wesentliche Erwärmung aufgenommen wird. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Gefahr einer Abschirmung der Stromlinien an den Kontaktstellen der Stromzuführungen oder durch

zu enges Einhängen im Chrombade. In beiden Fällen werden ungleichmäßig gefärbte Chromniederschläge erhalten, deren Farbe von grau bis tiefschwarz variiert. Trotz der anzuwendenden hohen Stromdichten ist die Streufähigkeit eines Schwarzchrombades sehr gering, so daß schon wenig profilierte Teile nicht mehr einen gleichmäßigen, schwarzen Überzug erhalten und mit Profil- und Hilfsanoden verchromt werden müssen. Die Schwarzverchromung wird in der Hauptsache für kleine, flache, nur wenig profilierte Gegenstände angewendet. Der zu erzielende schwarze Ton entspricht der Schwarzfärbung, wie diese durch die einfachere Färbung von Eisen und Stahl auf dem Brünierwege sich sonst erzielen läßt. Die aus dem Bade entnommenen Teile werden in üblicher Weise in heißem Wasser gespült und in harzfreien Sägespänen getrocknet. Da ein matter Schwarzchromniederschlag beim Anfassen leicht Flecken hinterläßt, werden die schwarz-mattverchromten Teile zweckmäßig mit säurefreier Vaseline leicht eingefettet, wodurch die Empfindlichkeit weitgehend behoben wird. Schwarzverchromte Gegenstände können auch an einer Polierschwabbel auf Hochglanz nachpoliert werden.

Nach eigenen Versuchen des Verfassers werden schwarze Chromniederschläge auch in einem Chrombade der nachstehenden Zusammensetzung erhalten:

Chromsäure	400 g/l	} bezogen auf den CrO_3 -Gehalt
Schwefelsäure	0,2–0,4%	
Selenige Säure	0,6%	
Chromoxyd	10 g/l.	

Man arbeitet bei Zimmertemperatur mit Stromdichten von 30–40 A/dm². Bei der Bereitung des Bades ist darauf zu achten, daß durch längeres Kochen in der Chromsäurelösung das Chromoxyd und die selenige Säure restlos in Lösung gehen. Praktischerweise läßt man das Bad, bevor darin gearbeitet wird, 2–3 Tage stehen und rührt hin und wieder um.

VII. Anhang.

1. Kalkulation der Verchromungskosten.

Die Kalkulation galvanotechnischer Arbeiten im allgemeinen ist in einem besonderen Kapitel im Teil IV dieses Buches behandelt. Hier soll nur der Sonderfall einer Verchromungsanlage betrachtet werden.

Die Gestehungskosten einer Chromschicht sind vornehmlich bedingt durch die Stärke der aufgelegten Schicht, ob man für dekorative Zwecke bei solider Unter- nicklung oder Unterkupferung nur mit einer kurzen Expositionszeit verchromt oder, wie bei der technischen Hartverchromung, direkt eine beliebig starke Chromschicht auflegt. Wesentlich ist ferner der Umstand, ob man Einzelstücke oder Serien gleicher Gegenstände bearbeitet, ob man die Gegenstände einfach wie bei der Vernicklung zwischen planen Anoden in den Chrombädern verchromen kann, oder ob Spezialvorrichtungen wie Hilfsanoden, Einhängenvorrichtungen u. dgl. nötig sind, wodurch natürlich sofort höhere Kosten erwachsen. Diese fallen um so mehr ins Gewicht, je teurer solche Vorrichtungen sind und auf je geringere Stückzahl solche Extrakosten umgelegt werden können. Serienverchromung gleicher Werkstücke in den einmal erprobten Einhängenvorrichtungen wird stets billiger sein als die Einzelverchromung neuer verschiedenartiger Werkstückformen, zumal auch bei sachgemäßer Arbeit Fehlresultate sich nicht immer vermeiden lassen.

Die Gestehungskosten der Verchromung setzen sich wie bei jedem galvanischen Prozeß einschließlich der Vor- und Nacharbeit aus folgenden Kostenelementen zusammen:

1. Strom- und Kraftverbrauch für die Chromabscheidung, für den Exhaustor, für die Erwärmung der Spülbäder und Hilfsgefäße.
2. Materialverbrauch
bei der Verchromung: Chromsalzverbrauch und Anodenverschleiß,
beim Vor- und Nachschleifen: Verbrauch an Schleifscheiben, Polierscheiben und Poliermaterial,
beim Bau von Einhängenvorrichtungen: Verbrauch an Eisen, Kupfer, Kunstpreß- und Isolierstoffen, Abdecklack und Isolierfolien.
3. Löhne für die Vorarbeiten, wie Schleifen, Polieren, Entfetten, Bau der Einhängenvorrichtungen, Befestigen der Gegenstände an den Gestellen, Ein- und Aushängen, Beaufsichtigen der Bäder, Entfernen des Abdecklackes.
4. Amortisation, Abschreibung und Verzinsung der Chromanlage.
5. Betriebs- und Handlungskosten, die gewöhnlich in einem bestimmten Prozentsatz der kalkulierten Lohnkosten eingesetzt werden.

Der Strom- und Chrommetallverbrauch läßt sich rechnerisch nach folgendem Schema ermitteln, wenn man die angewendete Stromstärke und Spannung abliest. Angenommen, es wird auf einer Fläche von 10 dm² zur Erzielung einer Schichtstärke von 0,1 mm mit 50 A/dm² 4 Stunden bei einer Spannung von 6 V exponiert, so errechnen sich

Strom- und Kraftverbrauch:

$$\begin{array}{rcl}
 500 & \times & 6 \times 4 \\
 \text{Ampere} \times \text{Volt} \times \text{Stunden} & & = 12000 \text{ kWh} \\
 & + 70\% \text{ Stromübertragungsverlust} & 8400 \text{ kWh} \\
 & + 10\% \text{ Kraftverbrauch für Exhaustor} & 1200 \text{ kWh} \\
 & & \hline
 & & 21600 \text{ kWh}
 \end{array}$$

Metallverbrauch:

$$\begin{array}{rcl}
 500 & \times & 4 \times 0,064 \\
 \text{Ampere} \times \text{Stunden} \times \text{Chromäquivalent} & & = 128 \text{ g Chrom} \\
 & + \text{ca. } 30\% \text{ Verlust durch Absaugung und Abspülen} & 38 \text{ g Chrom} \\
 & & \hline
 & & 166 \text{ g Chrom}
 \end{array}$$

Da 1 g Chrommetall = 2 g Chromsäure, entsprechen 166 g Chrommetall = 332 g Chromsäure.

Die verbrauchte Chrommetallmenge ergibt sich als das Produkt aus Stromstärke, Expositionszeit und Chromäquivalent. Nach dem FARADAYSchen Gesetz beträgt das praktische Chromäquivalent in Abhängigkeit von Temperatur, Stromdichte und Stromausbeute bei der dekorativen Verchromung mit ca. 10% Stromausbeute 0,032 g Chrom für 1 Amperestunde, bei der technischen Hartverchromung mit 20% Stromausbeute 0,064 g/Ah. Zur Erfassung eventueller Verluste, die beim Abspülen und Absaugen der konzentrierten Chrombadflüssigkeit entstehen, wird der gefundene Wert entsprechend erhöht.

Die Kosten für den Bau der Einhängenvorrichtungen, für Abdecklack, Isolation und Erneuerung der Hilfsanoden sind von Fall zu Fall auf Grund der Erfahrungswerte zu schätzen. Löhne für das Vor- und Nachschleifen sind meist durch Akkorde geregelt. Der Hauptanteil des Lohnes entfällt auf Gestellbau, Befestigen und Abnahme der Werkstücke von den Einhängenvorrichtungen, Abdeckung und Entfernen des Lackes, sowie Erneuerung der Einhängenvorrichtungen. Die Löhne sind von Fall zu Fall verschieden, man bezieht sie zweckmäßigerweise auf eine Anzahl gleicher bzw. ähnlicher Teile, soweit man nicht bei Einzelstücken die effektiv aufgewendeten Arbeitsstunden erfassen kann.

Die Eigenart der Verchromungstechnik rechtfertigt eine Abschreibung von mindestens 20% auf alle Anlageteile, einschließlich der Dynamomaschine und Mo-

toren. Den Chrombadelektrolyten und die Anoden wird man jährlich mit 50% des Anschaffungswertes abschreiben. Bei dem Chrombadelektrolyten muß man damit rechnen, daß dieser infolge Erd- oder Anodenschlusses der Chrombadwanne oder Bearbeitung von Hohlkörpern vorzeitig durch Verunreinigung mit Fremdmetallen, vor allen Dingen Eisen, unbrauchbar wird und entweder stark verdünnt und mit Chromsalz wieder verstärkt oder, in den meisten Fällen, neu angesetzt werden muß. Die an und für sich unlöslichen Anoden werden durch Bildung von lockerem Bleisuperoxyd oder Bleichromat, das als Bodenschlamm von den Anoden abfällt, im Laufe der Zeit abgenutzt, so daß in einer Betriebszeit von 1–2 Jahren die Anoden einmal erneuert werden müssen.

Zweckmäßig erfaßt man den auf die Betriebs- und Handlungskosten entfallenden Anteil dadurch, daß man auf die produktiven Löhne 200–300% aufschlägt. Nach der Kalkulation einer amerikanischen Automobilfabrik, die als Serienarbeit Kühlermäntel aus Stahl schleift, verkupfert, vernickelt und verchromt, machen die Kosten für Löhne etwa 80% aller Kosten einschließlich der Schleif- und Polierarbeit aus. Die Schleif- und Polierkosten allein betragen etwa 55% der Gesamtveredlungskosten. Trennt man die Schleif- und Polierkosten von den eigentlichen Galvanisierungskosten, so beträgt der Anteil der Löhne an den Galvanisierungskosten etwa 40%; als Zuschlag würde man, sofern Kraft- und Metallverbrauch für sich kalkuliert werden, noch 200% hinzurechnen.

Einen Anhaltspunkt für eine überschlägige Vorausberechnung der Veredlungskosten für die dekorative Verchromung nach dem Kupfer-Nickel-Chrom-Verfahren, bezogen auf 1 m² Oberfläche, gibt nachfolgende Aufstellung:

1. Kupferverbrauch

15 min cyanidische Verkupferung auf Eisen bei 0,3 A/dm².

$$\begin{array}{rcl}
 30 & \times & 1,78 \quad \times \frac{15}{60} = 13,3 \text{ g Kupfer} \\
 \text{Ampere} \times \text{Prakt. Äquivalent f. cyan.Kupferbad} \times \text{Stunden} & & \\
 + 20\% \text{ Anodenabfall} & & \underline{2,7 \text{ g Kupfer}} \\
 & & 16,0 \text{ g Kupfer} \\
 1 \text{ kg mit RM 1,50 eingesetzt} & & 0,024 \text{ RM}
 \end{array}$$

Stromverbrauch

$$\begin{array}{rcl}
 30 & \times & 4 \times \frac{15}{60} \quad 0,030 \text{ kWh} \\
 \text{Ampere} \times \text{Volt} \times \text{Stunden} & & \\
 + 70\% \text{ Umformungsverlust} & & \underline{0,021 \text{ kWh}} \\
 & & 0,051 \text{ kWh} \\
 1 \text{ kWh mit RM 0,20 eingesetzt} & & 0,010 \text{ RM}
 \end{array}$$

2. Kupferverbrauch

60 min starke Verkupferung im sauren Bade mit 1 A/dm².

$$\begin{array}{rcl}
 100 & \times & 1,18 \times 1 = 118 \text{ g Kupfer} \\
 \text{Ampere} \times \text{Äquivalent f. s. Bad} \times \text{Stunden} & & \\
 + 20\% \text{ Anodenverlust} & & \underline{23 \text{ g Kupfer}} \\
 & & 141 \text{ g Kupfer} \\
 1 \text{ kg mit RM 1,50 eingesetzt} & & 0,211 \text{ RM}
 \end{array}$$

Stromverbrauch

$$\begin{array}{rcl}
 100 & \times & 6 \times 1 = 0,600 \text{ kWh} \\
 \text{Ampere} \times \text{Volt} \times \text{Stunden} & & \\
 + 70\% \text{ Umformungsverlust} & & \underline{0,420 \text{ kWh}} \\
 & & 1,020 \text{ kWh} \\
 \text{bei obigem Strompreis} & & 0,204 \text{ RM}
 \end{array}$$

3. Nickelverbrauch

60 min Vernicklung mit 1,5 A/dm²

$$150 \times 1,04 \times 1$$

 Ampere $\times$ Nickeläquivalent $\times$ Stunden
 + 20% Anodenverlust

$$= 156 \text{ g Nickel}$$

$$31 \text{ g Nickel}$$

$$187 \text{ g Nickel}$$

$$1 \text{ kg RM } 4,40 \quad 0,823 \text{ RM}$$

Stromverbrauch

$$150 \times 6 \times 1$$

 Ampere $\times$ Volt $\times$ Stunden
 + 70% Umwandlungsverlust

$$= 0,900 \text{ kWh}$$

$$0,630 \text{ kWh}$$

$$1,530 \text{ kWh}$$

bei obigem Strompreis 0,306 RM

4. Chromverbrauch

5 min Verchromung mit 15 A/dm²

$$1500 \times 0,032 \times \frac{5}{60}$$

 Ampere $\times$ Chromäquivalent $\times$ Stunden
 + 30% Verlust durch Absaugung und Spülen

$$= 4,0 \text{ g Chrom}$$

$$1,2 \text{ g Chrom}$$

$$5,2 \text{ g Chrom}$$

Da 1 g Chrom = 2 g Chromsalz, 5,2 g Chrom = 10,4 g Chromsalz.

$$1 \text{ kg RM } 2,25 \quad 0,023 \text{ RM}$$

Strom- und Kraftkosten

$$1500 \times 6 \times \frac{5}{60}$$

 Ampere $\times$ Volt $\times$ Stunden
 + 70% Umwandlungsverlust
 + 10% Kraftverbrauch für den Exhaustor

$$= 0,750 \text{ kWh}$$

$$0,525 \text{ kWh}$$

$$0,075 \text{ kWh}$$

$$1,350 \text{ kWh}$$

$$\text{bei obigem Strompreis } 0,270 \text{ RM}$$

$$\text{für } 1 \text{ m}^2 \text{ zusammen } 1,871 \text{ RM}$$

Gemäß der angegebenen Rechnungsart, wonach bei dem Nickelchromverfahren die Gesamtveredlungskosten sich einschließlich Löhne und Unkosten auf etwa das 2 $\frac{1}{2}$ -3fache der Kosten für Metall- und Kraftverbrauch stellen, würde man bei einer überschläglichen Selbstkostenberechnung den Quadratmeter veredelter Fläche auf Eisen mit

$$1,87 \times 2,5 \text{ bis } 3 = 4,70 \text{ RM bis } 5,60 \text{ RM}$$

einsetzen können.

Nachstehend ist noch ein weiteres Kalkulationsschema aufgestellt, nach dem eine überschlägliche Berechnung der Selbstkosten für das Auflegen starker Chromschichten durchgeführt werden kann. Der Berechnung wird zugrunde gelegt, daß in einer mittleren kompletten Hartverchromungsanlage von ca. 200 l Badinhalt mit einem Anschaffungswert von etwa 4500.— RM 10 Stück Kaliberlehrdorne von 45 mm Durchmesser mit je 0,55 dm² Oberfläche um 0,2 mm im Durchmesser verchromt werden sollen. Zur Erzielung einer Schichtstärke von 0,1 mm erfordern diese 10 Lehrdorne 275 A und 6 V bei einer Expositionszeit von 2–3 Stunden je nach Badzusammensetzung. Die Herstellungskosten für die Verchromung dieser 10 Lehren berechnen sich dann wie folgt:

Strom- und Kraftkosten

275 × 6 × 3	= 4,950 kWh	
Ampere × Volt × Stunden		
+ 70% Stromumformungsverlust	3,465 kWh	
+ 10% Kraftverbrauch für den Exhauster	0,495 kWh	
	<u>8,910 kWh</u>	
	1 kWh RM 0,20	1,78 RM

Metallkosten

275 × 5 × 0,064	88,0 g Chrom	
Ampere × Stunden × Chromäquivalent		
+ ca. 30% Verlust durch Absaugung und Spülen	26,4 g Chrom	
	<u>114,4 g Chrom.</u>	

Da 1 g Chrom = 2 g Chromsalz, 114,4 g Chrom = 228,8 g Chromsalz

1 kg Chromsalz RM 2,25 0,52 RM

Materialverbrauch

Kosten für den Bau der Einhängenvorrichtung ca. RM 40.—. Kostenanteil bei voraussichtlich 50maliger Benutzung dieser Vorrichtung	= 0,80 RM
Lackverbrauch und Isolationsmaterial anteilig	= 0,25 RM

Kosten für die Beheizung der Bäder

Erwärmung von je 2 × 100 l Spülwasser von 15 auf 70° erfordert 200 × 1 × 55 = 11000 WE

Erwärmung von 2 × 200 l Chrombad und Vorbereitungsbad von 15 auf 55° erfordern

$$400 \times 1 \times 40 = 16000 \text{ WE}$$

$$\underline{27000 \text{ WE}}$$

Bei Heißdampf von 0,5 atü entsprechend $\frac{27000 \times 1,3}{642} = \text{ca. } 55 \text{ kg Heißdampf}$

bei RM 0,80 für 100 kg Heißdampf	= 0,44 RM
Löhne für Befestigung auf der Einhängenvorrichtung, für Beschickung und Beaufsichtigung des Bades 3 Stunden je 0,90 RM	= 2,70 RM

Amortisation und Verzinsung

20% Amortisation der Anlagekosten von etwa 4000.— RM . . .	= 800.— RM
50% Amortisation für 200 Liter Chromelektrolyt von 640.— RM	= 340.— RM
100% Amortisation für Anoden	= 20.— RM
5% Verzinsung der Anlagekosten von 4500 RM	= 225.— RM

1385.— RM: 300 = 4,62 RM

Betriebs- und Handlungsunkosten

200% der produktiven Lohnsumme	5,40 RM
	<u>16,51 RM</u>

Die Selbstkosten für die Verchromung von 10 Kaliberdornen von 45 mm Durchmesser bei einer Schichtstärke von 0,1 stellen sich hiernach auf zirka 16,50 RM. An Hand der vorstehenden Kalkulationsschemen dürften sich die Herstellungskosten einer beliebigen anderen Verchromungsarbeit im voraus mit genügender Genauigkeit ermitteln lassen, wobei die effektiven Herstellungskosten durch eine sorgfältige Nachkalkulation erfaßt und nachgeprüft werden müssen.

2. Hygienisches Arbeiten bei der Verchromung.

Beim Arbeiten mit Chrombädern ist das Arbeitspersonal zur Vermeidung gesundheitlicher Schäden mit nachfolgenden hygienischen Forderungen vertraut zu machen:

Die in den Verchromungsbädern verwendete Chromsäure wirkt auf alle organischen Stoffe stark ätzend und oxydierend. Die konzentrierte Chromsäurelösung zerstört, wie konzentrierte Salpetersäure, durch oxydierende Verbrennung Kleiderstoffe, Gewebe, Holz und Papier, so daß Chrombadspritzer, wenn sie nicht sofort mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Sodalösung neutralisiert werden, auf Kleidungsstücken Löcher einbrennen und bis auf die Haut vordringen können. Naturgemäß wird auch die menschliche Haut von dem Chrombad verätzt und ist vor Berührung mit Chromsäure sorgsam zu schützen. Alle Arbeiter, welche das Chrombad unmittelbar bedienen, sollen die im Handel käufliche, säurefeste Schutzkleidung tragen. Besonders eignen sich Schürzen aus Paragummi oder Leder, die möglichst bis über die Knie reichen und auf der Rückseite gebunden werden.

Bei schwierigen Arbeitsstücken, bei denen während der Verchromung das Werkstück im Chrombad gedreht oder in seiner Lage verändert werden soll, greife man nie ohne Gummihandschuhe in die Chrombadflüssigkeit. Mit wunden oder aufgerissenen Händen soll an einem Chrombad nicht gearbeitet werden, da geringe Verunreinigungen durch Chromsäure zu starken Ätzungen mit tieffressenden Geschwüren führen, die oft sehr langsam wieder ausheilen und bis zu den Knochen durchfressen können. Bei stark empfindlicher Haut empfiehlt es sich, die Hände beim Arbeiten am Chrombad mit Gummihandschuhen zu schützen.

Vor dem Einhängen der Werkstücke in das Chrombad, zweckmäßigerweise schon beim Anheizen des Bades, muß der Exhaustor eingeschaltet werden, ohne den grundsätzlich nicht verchromt werden darf. Die bei der Verchromung entstehenden fein verteilten Chromsäurenebel wirken, längere Zeit eingeatmet, stark ätzend auf die Nasenschleimhäute. Es entstehen Geschwüre in der Nase, welche bis zu einem Durchbruch der Nasenscheidewand führen können; auch die Atmungsorgane oder Magenwände können angegriffen werden. Werden irgendwelche Anzeichen einer Erkrankung der Atmungsorgane, der Haut oder des Magens beobachtet, so ist ein Arzt heranzuziehen und der Arbeiter möglichst anderweitig zu beschäftigen, bis er vom behandelnden Arzt wieder gesund geschrieben ist. Personen, die infolge Überempfindlichkeit der Haut immer wieder leicht zu Hauterkrankungen und Geschwüren neigen, müssen aus der Verchromungsabteilung ausscheiden.

Normalerweise ist bei einwandfreiem Arbeiten der Absauganlage das Arbeiten am Chrombade in keiner Weise für die Gesundheit gefährlich. Selbstverständlich muß, wie bei allen anderen galvanischen Arbeiten, beim Verchromen größte Sauberkeit und Reinlichkeit herrschen. Werden die Hände, was sich nicht immer vermeiden läßt, mit Chrombadlösung beschmutzt, so läßt man die Lösung nicht eintrocknen, sondern wäscht die Hände sofort. Die normalen Seifen können die braune bis gelbe Färbung der Haut nicht beseitigen, während das LPW-Chromonseifenpulver ohne irgendwelche Beizwirkung die Chromflecke auf der Haut entfernt. Vor und nach der Arbeit sind die Hände zum Schutz der Haut leicht einzufetten, wozu LPW-Chromonsalbe besonders geeignet ist. Zum Ausheilen von leichten Entzündungen bei Verätzungen der Haut hat sich der LPW-Chromonbalsam bewährt. Als Vorbeugungsmittel zum Schutz der Schleimhäute reibt man die Nasenschleimhäute leicht mit LPW-Chromonsalbe oder reiner Vaseline oder einem Gemisch von 3 Teilen reiner Vaseline und 1 Teil Lanolin ein. Ein sofortiges Ausspülen der Augen mit 1proz. Natriumthiosulfatlösung ist zu empfehlen, wenn infolge Unvorsichtigkeit die das Augeneiweiß sofort zersetzende Chromsäurelösung in die Augen spritzen sollte.

Die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. haben für das hygienische Arbeiten in Verchromungsbetrieben ein sehr zu beachtendes Merkblatt zusammengestellt, das in jedem Verchromungsbetrieb an sichtbarer Stelle ausgehängt werden sollte und folgenden Wortlaut hat:

Bedenke, daß Deine Gesundheit Dir Arbeit und Brot sichert!

Arbeite nie leichtsinnig, sondern gewissenhaft und sauber!

Verchrome nie ohne Einschalten des Exhaustors!

Der Elektrolyt ist eine stark ätzende Säure, greife daher nie ohne Gummihandschuhe in die Chrombadflüssigkeit!

Achte beim Auflösen der Chrombad- bzw. Verstärkungssalze darauf, daß das Chrombad nicht verspritzt wird, und benutze die Schutzbrille, damit Deine Augen vor Chrombadspritzern geschützt sind!

Verspritzte Badflüssigkeit muß sofort abgewaschen werden!

Benutze nur saubere Aufhängegestelle! (Die Gestelle müssen durch sorgfältiges Spülen, auch dort, wo sie angefaßt werden, von etwa anhaftender Chrombadflüssigkeit befreit werden!)

Halte die Leitungsarmatur des Bades, den Raum und die Arbeitstische sauber!

Verspritze auch das Spülwasser nicht und Sorge für dessen zeitweise Erneuerung!

Nimm beim Hantieren am Chrombad Rücksicht auf Deine Mitarbeiter!

Öffne Fenster nur auf der Bedienungsseite des Bades! Zugluft beeinträchtigt die Absaugwirkung!

Bei schwierigen Arbeitsstücken benutze Schutzbrille und Gummihandschuhe!

Vergiß nie vor Beginn der Arbeit die Nasenschleimhaut mit Vaseline oder besser mit LPW-Chromonsalbe, Hände und Unterarme mit LPW-Galvaniseursalbe oder LPW-Chromonsalbe einzufetten!

Vor dem Essen und nach der Arbeit zuerst Hände mit LPW-Chromonseifenpulver gründlich säubern, dann mit Seife und warmem Wasser nachwaschen! Nach dem Trocknen fette die Haut erneut ein, dann bleibt sie geschmeidig und widerstandsfähig!

Etwaige Verletzungen stets durch wasserdichten Verband vor dem Eindringen der Chrombadsäure schützen und nach der Arbeit mit LPW-Chromonbalsam behandeln!

Erfolgt keine Abheilung der Wunden, so muß die Behandlung durch den Arzt einsetzen!

Ärztliche Untersuchung ist auch bei Magenbeschwerden und Brechreiz notwendig! Häufiges Trinken von Milch, evtl. unter Zusatz von etwas Kognak oder Brantwein hat sich als Gegenmittel bewährt!

4. Kupfer.

I. Geschichtliches und Allgemeines.

Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers kann als das älteste galvanotechnische Verfahren bezeichnet werden. JACOBI brachte bereits im Jahre 1838 in St. Petersburg Kupfer aus Sulfatlösungen auf elektrolytischem Wege zur Abscheidung.

Die Verkupferung aus cyanidischen Bädern setzte erst später ein; das erste Patent auf diesem Gebiet dürfte das A. P. 34640¹⁾ sein, welches für die Verkupferung von Klaviersaiten ein Bad empfiehlt, das aus

Kupfercarbonat . . .	160 g/l
Cyankalium . . .	320 g/l
Pottasche	320 g/l

besteht. Das Bad soll bei Siedetemperatur angewendet werden.

Die Vorteile des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers liegen in seiner Weichheit und leichten Polierbarkeit; dieses Metall ist deshalb als Zwischenschicht für später aufzutragende Metallüberzüge besonders geeignet. Außerdem verwendet man elektrolytische Kupferniederschläge auch als Schutzschicht bei der Metallhärtung²⁾.

¹⁾ Vom 11. 3. 1862; M. MILLER jr., Wien.

²⁾ S. Kapitel „Isolierung nicht aufzukohlender Flächen bei der Einsatzhärtung“.

Je nach dem Verwendungszweck kommen für die elektrolytische Kupferabscheidung verschiedene Bäder in Frage. Zur Abscheidung dünner Niederschläge dienen hauptsächlich alkalische, manchmal auch neutrale Kupferbäder. Saure Bäder finden in erster Linie zur Abscheidung starker, rostschtzender Niederschläge bei kurzen Einhängenzeiten Verwendung und werden vorwiegend in der Kupfergalvanoplastik und zum Überkupfern von Nichtmetallen, wie Holz, Glas, Ton oder Porzellan angewendet.

Zur Zwischenverkupferung bedient man sich cyanidischer Bäder insbesondere dann, wenn Teile mit einem Niederschlag versehen werden sollen, der direkt auf dem Grundmetall schwierig oder überhaupt nicht haften würde, z. B. bei der Versilberung von Eisen oder bei der Vernicklung von Zink. Viele Artikel, die aus Preisgründen aus billigem Metall (z. B. Eisen, Zink, Zinn, Blei) erzeugt werden, pflegt man verkupfert oder in Altkupferimitation in den Handel zu bringen, um ihren Handelswert zu erhöhen.

II. Eigenschaften des Kupfers.

1. Physikalische Eigenschaften.

Kupfer ist ein Metall von rötlicher Farbe, welches in sehr dünnen Schichten grünlichblau durchscheint. Es ist sehr zäh und dehnbar und in reinem Zustand ziemlich weich; nach der MOHSSchen Skala besitzt es die Härte 3. Im besonderen sind folgende physikalische Eigenschaften des Kupfers zu erwähnen¹⁾:

Spezifisches Gewicht	8,93
Atomgewicht	63,57
Schmelzpunkt	1083°
Elektrochemisches Abscheidungsäquivalent für Cu'	2,37 g/Ah
Elektrochemisches Abscheidungsäquivalent für Cu''	1,186 g/Ah.

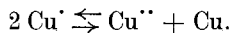
Durch geringfügige Verunreinigung mit Arsen oder Antimon wird die elektrische Leitfähigkeit beträchtlich herabgesetzt.

Kupfer vermag das 4,8fache seines Volumens an Wasserstoff zu lösen²⁾.

2. Chemische Eigenschaften des Kupfers.

a) Die Wertigkeiten und ihr Verhalten. Kupfer (chemisches Symbol Cu) tritt in zwei Wertigkeitsstufen auf: als das einwertige, farblose Cu' und als das zweiwertige, grünlich-blaue Cu''. Verdünnte Kupfersulfatlösungen zeigen eine grünlichblaue, konzentrierte eine rein blaue Farbe.

Es ist keinesfalls so, daß eine Kupfersalzlösung entweder nur Cu' oder nur Cu'' enthält. In jeder Lösung sind beide Ionenarten vorhanden und stehen miteinander im Gleichgewicht:



Die Lage des Gleichgewichts wird durch zahlreiche Einflüsse bestimmt. Die Gleichung besagt, daß das Cu' einerseits unter Bildung von metallischem Kupfer in das Cu'' übergehen kann, während andererseits bei Einwirkung von Cu'' auf metallisches Kupfer die Cuprostufe zu entstehen vermag. Das durch die Formel beschriebene Gleichgewicht ändert sich mit der Temperatur: bei steigender Temperatur findet eine Verschiebung nach der linken Seite der Gleichung statt, d. h. es wird die Bildung von Cu' begünstigt.

¹⁾ S. Tabelle 9, Teil IV.

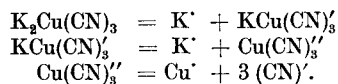
²⁾ G. NEUMANN u. F. STREINTZ: Mh. Chem. 12 (1891) S. 642/60.

Wenn man z. B. eine Lösung von Kupfervitriol bei Siedehitze auf Kupferpulver einwirken läßt und dann filtert, so scheidet sich aus dem Filtrat nach dem Abkühlen metallisches Kupfer ab, d. h. die Gleichung verläuft von links nach rechts. Diese Reaktion kann z. B. bei umhüllten Anoden in sauren Kupferbädern eine Rolle spielen: hier fällt innerhalb der Umhüllung kristallines Kupferpulver aus, wenn sich die warme Lösung an der Anode durch Badbewegung mit kälteren Flüssigkeitsschichten vermischt. Erhitzt man die Lösung, so löst sich das metallische Kupfer wieder unter Bildung von Cu' , d. h. die Gleichung verläuft dann von rechts nach links. Bei gleicher Temperatur steigt der Gehalt an Cu'' mit dem Gehalt an Cu' . An der Luft kann Cu' durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden und unter Säureverbrauch in Cu'' übergehen. Dieser Vorgang macht das verhältnismäßig rasche Absinken des Schwefelsäuregehaltes in sauren Kupferbädern beim Einblasen von Luft verständlich.

b) Der Kupfereyanidkomplex. Wenn man Kupfer-(2)-salzlösungen eine Cyanidlösung zusetzt, so bildet sich zunächst hellbraunes Kupfer-(2)-cyanid, welches allmählich unter Abspaltung von Cyan in Kupfer-(1)-(2)-cyanid umgewandelt wird. Erwärmt man das Produkt, so geht es unter weiterer Abspaltung von Cyan in das weiße Kupfer-(1)-cyanid über. In cyanidischen Kupferbädern haben wir es vorwiegend mit dem Komplex $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ bzw. $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ zu tun.

Das tatsächliche Vorhandensein dieses Komplexes kann man in einfacher Weise dadurch nachprüfen und beweisen, daß man eine gewogene Menge Cyankupfer in überschüssiger Cyankaliumlösung von bekannter Menge und bekanntem Gehalt auflöst und das freie, d. h. nicht gebundene Cyankalium in der Lösung bestimmt: die Differenz zwischen dem Gesamtcyankalium und dem freien Cyankalium ergibt das an Cyankupfer gebundene Cyankalium.

Der Komplex $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ vermag wie folgt zu dissoziieren:



Die Dissoziation nach der letzten Gleichung ist sehr gering und beträgt in einer Lösung, welche 65 g/l KCN und 22 g/l $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ enthält, $5 \cdot 10^{-29}$. Infolge dieser niedrigen Konzentration an freien Kupferionen erhält Kupfer in cyanidischen Lösungen den Charakter eines unedlen Metalls. Trotzdem kann Kupfer auch aus solchen Lösungen mit der üblichen Geschwindigkeit abgeschieden werden, wenn die Nachlieferungsgeschwindigkeit der Kupfer-(1)-ionen aus dem Komplex genügend groß ist.

e) Die chemische Löslichkeit des Kupfers in Cyanidlösungen. Das rasche Ansteigen des Metallgehaltes in Kupferbädern mit hohem Gehalt an freiem Cyanid wurde lange Zeit auf die chemische Auflösung der Anoden zurückgeführt. Heute wissen wir, daß als Ursache für diese Erscheinung der Unterschied zwischen der anodischen und kathodischen Stromausbeute in Frage kommt; näheres bringt der Abschnitt über Stromausbeute.

Trotzdem war es von praktischem Interesse, die Löslichkeit der Anoden in Cyanidlösungen zu bestimmen. Unveröffentlichte Versuche des Laboratoriums der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. ergaben, daß ein Bad mit 20 g/l freiem Cyankalium in 30 Tagen 0,8 g Kupfer je dm^2 Anodenfläche chemisch auflöst; d. h. ein Bad von 360 Liter Inhalt mit einer Anodenfläche von 160 dm^2 würde in 30 Tagen $160 \cdot 0,8 = 128 \text{ g}$ Kupfer auflösen, wodurch der Metallgehalt des Bades um $\frac{128}{360} = 0,36 \text{ g/l}$ im Monat erhöht wird. Diese Menge ist so gering, daß es sich nicht

verlohnt, die Anoden während der Arbeitspausen zwecks Verhütung der chemischen Auflösung des Kupfers aus dem Bade herauszunehmen, was manchmal empfohlen wird.

3. Eigenschaften elektrolytischer KupfERNiederschläge.

Gerade bei der Verkupferung hängen die strukturbedingten Eigenschaften des abgeschiedenen Niederschlages wesentlich von der Art und der besonderen Zusammensetzung des verwendeten Bades ab. Während saure Kupferbäder vorwiegend grobkörnige, weiche und duktile Niederschläge liefern, erhält man aus cyanidischen Lösungen feinkörnige, wasserstoffhaltige und harte, manchmal sogar spröde Niederschläge.

Die Struktur des KupfERNiederschlages aus sauren Bädern wird außerdem bestimmt durch Stromdichte, Temperatur, Schwefelsäuregehalt, Badzusätze, Badverunreinigungen und Badbewegung. Das Kristallkorn des Niederschlages fällt um so feiner aus und der Niederschlag wird dementsprechend um so härter, je höher die Stromdichte, je niedriger die Temperatur und je stärker die Badbewegung ist. Mangel an Schwefelsäure im Bade verursacht schwammige Niederschläge. Über die Beeinflussung der Korngröße durch Zusätze berichteten B. CLARK und E. O. JONES¹⁾.

Wenn man Kupfer auf Kupfer elektrolytisch abscheidet, so wird die Struktur des Niederschlages nach P. A. JACQUET von der Struktur des Grundmetalls bestimmt. Die Grundmetallstruktur wird jedoch nicht fortgesetzt, wenn die Niederschläge aus sauren Bädern mit Stromdichten über 2,2 A/dm² abgeschieden werden. Niederschläge aus cyanidischen Bädern ahmen die Kristallstruktur des Grundmetalls auch dann nicht nach, wenn Stromdichten von nur 0,1 A/dm² angewendet werden²⁾.

Eine wertvolle Arbeit über die Struktur von KupfERNiederschlägen aus fremdmetallhaltigen Bädern verdanken wir W. R. MEYER und A. PHILLIPS³⁾. Die Arbeit untersucht die Wirkung der Mitabscheidung von Fremdmetallen und gibt über das Anwendungsgebiet des Kupfers hinaus Fingerzeige und Anregungen, z. B. über die Ursachen der Glanzbildung durch Fremdmetallzusätze überhaupt.

Bei den Versuchen, Kupfer aus cyanidischen Bädern abzuscheiden, welche Blei, Thallium, Silber, Cadmium, Zinn, Nickel, Zink und Kobalt enthalten, wurden im einzelnen folgende Feststellungen gemacht:

- a) Blei ergab als einziges Fremdmetallkation deutliche Glanzwirkung. Die Struktur des niedergeschlagenen Kupfers wird bereits durch geringe Mengen von Blei vermutlich deshalb stark beeinflusst, weil die Atomdurchmesser von Kupfer und Blei sehr verschieden sind. Bei 0,1 A/dm² verursachte ein Bleigehalt von 0,01–0,1 g/l eine ausgezeichnete Glanzwirkung.
- b) Zusätze von Silber ergaben die rauhesten Niederschläge mit dendritischen Auswüchsen an den Rändern.
- c) Die durch die Fremdmetallkationen verursachte Änderung der kathodischen Polarisation wurde bestimmt, wobei sich ergab, daß die kathodische Polarisation durch Blei am deutlichsten erhöht, durch Silber aber am stärksten vermindert wird.
- d) Eine Vergrößerung der kathodischen Polarisation fiel (mit Ausnahme von Thallium) mit einer Verbesserung des Glanzes zusammen, während eine Verringerung der Polarisation ein Gröberwerden der Niederschlagsstruktur zur Folge hatte. Bei Zusatz von Blei und Cadmium wurde eine periodische Struktur der Niederschläge erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß diese periodischen Abscheidungen mit den Potential- und Zeitänderungen zusammenfallen.

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 25 (1929) S. 583/90.

²⁾ A. PHILLIPS u. W. R. MEYER: 1. Int. Fachtg. f. Galvanotechnik, London 1937; vgl. Oberflächentechn. 14 (1937) S. 115; Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 539.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 377/415.

P. A. JACQUET¹⁾ widmete der Haftfestigkeit elektrolytischer Kupferniederschläge eine ausführliche Untersuchung. Bestimmte hydrophile Kolloide, z. B. Proteine und deren Zersetzungsprodukte, bilden auf Metalloberflächen Filme, welche die Haftfestigkeit elektrolytischer Niederschläge herabsetzen. Zur Bestimmung der Haftfestigkeit arbeitete JACQUET eine besondere Methode aus. Auf Grund seiner Feststellungen teilte er die untersuchten Kolloide in zwei Gruppen, nämlich in solche, welche eine bestimmte Wirkung auf die Haftfestigkeit des elektrolytischen Niederschlages haben (z. B. Proteine und deren Zersetzungsprodukte) und solche, welche diesen Einfluß nicht besitzen, z. B. Gummi und Dextrin.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ein Kupferblech sorgfältig poliert und elektrolytisch entfettet wurde; hiernach wurde es 30 Sekunden lang in eine Kolloidlösung bestimmter Konzentration getaucht und dann in fließendem Wasser gründlich gespült. Schließlich wurde in einem normalen Kupferbad mit einer Stromdichte von 2 A/dm² 2 Stunden lang verkupfert. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Kolloid	Erforderlicher Mindestgehalt in mg/l, um nichthaftende Überzüge zu erzeugen
Serumalbumin	2
Kaseinpepton	15
Natriumkaseinat . . .	20
Gelatine	25
Eialbumin	30
Fibrinpepton	60
Gummiarabicum . . .	—
Gummitragant	—
Dextrin	—

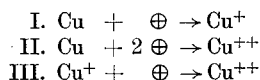
Bei den letzten drei Kolloiden zeigt sich also die Erscheinung des Nichthaftens auch bei höheren Gehalten nicht. Gelegentlich dieser Versuche wurde noch folgendes beobachtet:

1. Beim Eintauchen des Metalls in die Kolloidlösung der Proteine bildet sich der Film fast sofort.
2. Der Kolloidfilm haftet sehr fest am Grundmetall und kann weder durch kochendes Wasser noch durch Abziehen eines bereits gebildeten elektrolytischen Niederschlages entfernt werden; es zeigte sich nämlich, daß auf dem vorbehandelten Grundmetall auch nach Abziehen eines nichthaftenden Überzuges und abermaliger Verkupferung der zweite Überzug ebenfalls nicht haftete. Auf Stahl, Nickel, Platin und Cadmium haften Kolloidüberzüge dieser Art sehr fest.

III. Elektrochemie des Kupfers.

1. Saure Lösungen.

R. LUTHER²⁾ nahm an, daß bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus sauren Lösungen die nachfolgenden drei Reaktionen potentialbestimmend



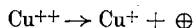
wirken. Die erste Reaktion beschreibt den Übergang des metallischen Kupfers in das Cu⁺, die zweite den Übergang des metallischen Kupfers in das Cu⁺⁺, die dritte

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 393/426.

²⁾ Z. phys. Chem. 34 (1900) S. 488/94; 36 (1901) S. 385/404.

die Oxydation von Cu' zu Cu'' . An der Anode verlaufen die drei Reaktionen von links nach rechts, an der Kathode hingegen in umgekehrter Richtung. LUTHER unternahm es, die auftretenden Potentiale zu messen.

Der Vorgang nach Gleichung III spielt sich in umgekehrter Richtung

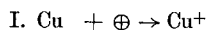


bei einem Verfahren ab, welches erst in den letzten Jahren entwickelt wurde; es handelt sich um das Electrocolor-Verfahren, welches in einem besonderen Kapitel behandelt wird. Dieses Verfahren beruht auf der kathodischen Bildung von Kupfer-(1)-oxyd in schwefelsauren Kupferlösungen, welche nahezu neutral reagieren. So fand z. B. J. BILLITER¹⁾, daß die Kupferabscheidung in einer 0,25 n Kupfersulfatlösung bei 0,135 A/dm² gänzlich ausblieb. Es wurde ausschließlich Kupferoxydul gebildet. Ähnlich war das Ergebnis in 0,01 n Säurelösung. Erst bei einer Säurekonzentration von 0,025 n (entsprechend einer Schwefelsäurekonzentration von 1,25 g/l) wurde die Bildung von Kupferoxydul gering.

Um die kathodische Bildung von Kupferoxydul in Kupfersulfatlösungen zu erschweren, empfiehlt es sich, folgende Arbeitsbedingungen einzuhalten:

- a) Das Bad soll genügend sauer sein, d. h. mindestens 30–40 g/l Schwefelsäure enthalten. Der Gehalt an Cu' soll gering sein.
- b) Die Arbeitstemperatur soll im richtigen Verhältnis zur Arbeitsstromdichte stehen; bei niedrigen Stromdichten sind hohe Temperaturen zu vermeiden. Da die Mitabscheidung von Kupferoxydul die Qualität des Niederschlages stark beeinflußt, ist es sehr wichtig, die Bildung des Oxyduls zu unterbinden.

T. R. BRIGGS²⁾ versuchte, die LUTHERsche Theorie zu modifizieren, und kam zu dem Ergebnis, daß das elektrolytische Verhalten von Kupfer in kupfersulfathaltigen Lösungen durch die nachfolgenden beiden elektrochemischen Reaktionsformeln erschöpfend beschrieben wird:



Wenn Kupfer anodisch gelöst wird, so kann das nur nach Gleichung I geschehen, wobei sich Cu' bildet. Wenn Kupfer kathodisch abgeschieden wird, kann diese Reaktion nur nach Gleichung II erfolgen.

TH. W. RICHARDS, E. COLLINS und G. W. HEIMROD³⁾ haben bewiesen, daß infolge der Anwesenheit von einwertigen Kupferionen in sauren Bädern bei der elektrolytischen Abscheidung etwas mehr Metall abgeschieden wird, als sich auf Grund des zweiwertigen Kupfers errechnet. Jedoch ist dieser Unterschied sehr gering, weil das Verhältnis von Cu'' zu Cu' selbst bei 100° nur etwa 100:1 beträgt⁴⁾.

Die Faktoren, welche die jeweilige Kupferionenkonzentration an der Kathodenfläche bestimmen, sind

- a) die Salzkonzentration der Lösung,
- b) die Temperatur,
- c) die Stromdichte,
- d) die Badbewegung.

Interessante Versuche über den Einfluß hoher Temperaturen auf die elektrolytische Abscheidung von Kupfer aus seinen zweiwertigen Salzen wurden von

¹⁾ Prinzipien der Galvanotechnik (SV.) S. 128.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 231/44.

³⁾ Z. phys. Chem. 32 (1900) S. 321/47.

⁴⁾ E. ABEL: Z. anorg. allg. Chem. 26 (1901) S. 361/437.

F. FOERSTER und O. SEIDEL¹⁾ und von G. COFFETTI und F. FOERSTER²⁾ durchgeführt. Sie fanden, daß bei 100° und einer Stromdichte von 1,35 A/dm² die Kupferabscheidung bereits in mäßig konzentrierten sauren Kupfervitriollösungen fast vollständig ausblieb. Nachfolgende Tabelle gibt Aufschluß über die obwaltenden Verhältnisse:

Kupfersulfat	Schwefelsäure	Stromausbeute in %, gerechnet auf zweiwertiges Kupfer
g/l	g/l	
12,5	49	52,8
62,5	49	3,7
249,7	49	0,34

A. K. GRAHAM³⁾ untersuchte den Einfluß verschiedener Arbeitsbedingungen auf die Struktur des aus schwefelsauren Bädern abgeschiedenen Kupfers, z. B. den Einfluß des Grundmetalls, des Metallgehaltes im Bade, des Säuregehaltes im Bade, der Badbewegung, der Stromdichte, der Temperatur und den Einfluß von Zusatzstoffen. Im besonderen wurde die Bedeutung des Grundmetalls geprüft.

E. F. KERN und R. W. ROWEN⁴⁾ untersuchten die Elektrodenpotentiale an Kupferanoden und -kathoden und kamen zu folgenden Ergebnissen:

1. Badbewegung bewirkt eine mäßige Verringerung der anodischen Polarisation und eine starke Verringerung der kathodischen Polarisation.
2. Der Gehalt an freier Säure im Bade ist auf die anodische und kathodische Polarisation ohne nennenswerten Einfluß.
3. Temperaturerhöhung im Bade verringert die anodische Polarisation wenig und die kathodische Polarisation beträchtlich.
4. Verunreinigungen im Anodenmaterial, wie O, S, Pb, Sb, As, Ni, Fe, Se, Sn verursachen eine Erhöhung der anodischen Polarisation und erschweren dadurch die Löslichkeit der Anoden. Je größer die Menge dieser Verunreinigungen ist, desto höher ist die Polarisation.
5. Gewalzte Anoden besitzen ein höheres Ruhepotential als gegossene Anoden.
6. Zusätze von Gelatine zum Bade verändern das anodische Ruhepotential kaum, während das kathodische Ruhepotential etwas verringert wird.

F. FOERSTER und K. GÄBLER⁵⁾ studierten das Abscheidungspotential des Kupfers aus den Lösungen seiner einfachen Salze bei Gegenwart von deren freien Säuren. Hierbei wurde festgestellt, daß die Kupferabscheidung aus einfachen Salzlösungen infolge der auftretenden Polarisation erheblichen Hemmungen unterliegt, wobei gleichzeitig die Vermutung ausgesprochen wurde, „daß in der Hauptsache Hemmungen im Übergang der Kupferionen in Kupferatome die hohen Polarisationswerte an der Kathode verursachen“. Es wurde weiter angenommen, daß auch der Kristallisationsvorgang des Kupfers aus entladenen Kupfer-(2)-ionen Hemmungen unterliegt, welche durch die Anionen des Bades verursacht werden, wobei die Schwefelsäure in weit stärkerem Maße wirkt als die Überchlorsäure.

C. G. FINK und H. B. LINFORD⁶⁾ untersuchten in interessanten Versuchsreihen die Abhängigkeit des Kathodenpotentials in Kupfersulfatlösungen von der Bewegung der Kathode. Sie stellten fest, daß das Potential durch Kathodenbewegung edler wird, und erreichten eine maximale Wirkung bei 8000 Umdrehungen in der Minute. Es ergab sich weiter, daß Kathodenbewegung sehr viel wirksamer ist als Badbewegung.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 14 (1897) S. 106/40.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905) S. 2934/44.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 157/75.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 379/95.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 197/206.

⁶⁾ Trans. electrochem. Soc. 72 (1937) S. 461/72.

G. GRUBE und V. REUSS¹⁾ studierten die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus sauren, gelatinehaltigen Bädern. Als Elektrolyte dienten Bäder mit

Kupfervitriol . . . ca.	125 g/l
Schwefelsäure	0,5 g/l
Gelatine	0,4 g/l.

Die Untersuchung ergab, daß die der Kupferabscheidung entgegenstehenden Hemmungen durch Gelatinezusatz ganz erheblich gesteigert werden. Aus der metallographischen Untersuchung des elektrolytisch gewonnenen Glanzkupfers wurde der Schluß gezogen, daß die Abscheidung in zwei zeitlich getrennte Vorgänge zerfällt. Während des ersten Stadiums wird eine dehnbare Haut aus Kupfer-Gelatine gebildet, in welcher die Gelatine als Dispersionsmittel das entladene Kupfer längere Zeit in dispersem Zustand erhält. Der zweite Vorgang besteht in einer Verfestigung des Niederschlages, wobei das Kupfer sich zu groben Teilchen zusammenschließt und Kupfer und Gelatine sich in Schichten übereinander ablagern.

Der mikroskopische Befund erlaubte, die Zeitdauer, in der die beiden Vorgänge aufeinander folgen, angenähert zu berechnen, wobei das Ergebnis dieser Berechnungen durch Potentialmessungen bestätigt werden konnte.

Den spezifischen Widerstand von sauren Kupferbädern, insbesondere für Raffinationszwecke, haben S. SKOWRONSKI und E. A. REINOSO²⁾ untersucht und ausführliches Tabellenmaterial veröffentlicht. Es wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die Höhe des Schwefelsäuregehaltes bestimmt wird: je höher der Schwefelsäuregehalt, desto besser die Leitfähigkeit. Kupfer-, Nickel- und Eisensulfate im Bad vergrößern den Widerstand beträchtlich. Der prozentische Widerstandskoeffizient je Gramm Schwefelsäure im Liter ist innerhalb eines weiten Temperaturbereiches unabhängig von der Temperatur. Zusatz von Gelatine beeinflusst den Widerstand von Schwefelsäurelösungen nicht.

Die anodische Löslichkeit von Nickel in sauren Kupferbädern verschiedener Zusammensetzung wurde im Hinblick auf einen besonderen, praktischen Zweck untersucht und ergab bei einer anodischen Stromdichte von 10 A/dm² und einer Temperatur von 60° die nachfolgenden Werte:

Versuchsnummer	Zusammensetzung des Bades	Stromausbeute der Nickelauflösung in %
1	250 g/l Kupfervitriol 30 g/l Schwefelsäure konz. chem. rein 30 g/l Chromsulfat	4,7
2	250 g/l Kupfervitriol 75 g/l Schwefelsäure konz. chem. rein 30 g/l Chromsulfat	10,3
3	250 g/l Kupfervitriol 75 g/l Schwefelsäure konz. chem. rein 30 g/l Chromsulfat 2 g/l Phenolsulfosäure	46,3

Auffallend ist in dieser Tabelle die erhebliche Verringerung der Passivität des Nickels durch einen geringfügigen Zusatz von Phenolsulfosäure zum Bade. Außerdem wurde noch festgestellt, daß der Angriff des Nickels pro Amperestunde mit steigender anodischer Stromdichte abnimmt.

¹⁾ Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 45/52.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 205/31.

2. Cyanidische Lösungen.

Der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus cyanidischen Lösungen stehen erhebliche Widerstände entgegen, so daß schon bei niedrigen Stromdichten das Abscheidungspotential des Metalls erheblich über dem Eigenpotential gegen den Elektrolyten liegt und bei Erhöhung der Stromdichte noch wesentlich gesteigert wird. Es wird deshalb bei wachsender Stromdichte bald ein Wert erreicht, bei dem die Wasserstoffentwicklung an Kupfer mit erheblicher Stromausbeute verläuft, so daß schließlich die Metallabscheidung in den Hintergrund gedrängt wird.

In einer 0,1 n Lösung von Cyankupferkalium wurden von F. SPITZER¹⁾ die nachfolgenden Werte gemessen:

Stromdichte in A/dm ²	Kathodenpotential in V	Stromausbeute in %
0	—0,61	—
0,1	—0,77	58,0
0,3	—1,12	65,0
0,5	—1,17	44,0
0,75	—1,20	35,4
1,0	—1,21	15,2
2,0	—1,26	10,6

S. GLASSTONE²⁾ führte Untersuchungen und Berechnungen über die Grenzstromdichte bei der elektrolytischen Abscheidung edler Metalle durch. Er entwickelte eine Gleichung, welche den Maximalwert zu berechnen gestattet, bei welchem die kathodische Stromausbeute noch 100% beträgt. Bei der Untersuchung cyanidischer Kupferbäder jedoch stellte er fest, daß die gefundenen Werte erheblich hinter den berechneten zurückbleiben. Die Ursache für diese mangelnde Übereinstimmung suchte er in der langsamen Dissoziation des Komplexions und in der Änderung des Potentials bei einer Veränderung des Verhältnisses vom Kupfer- zum Cyanidgehalt.

Mit steigender Stromdichte sinkt die Stromausbeute cyanidischer Bäder; dieses Absinken verläuft bei höheren Temperaturen langsamer; ebenso erniedrigt Temperaturerhöhung die Polarisierung in cyanidischen Bädern.

F. C. MATHERS³⁾ untersuchte die Stromausbeute in 80° heißen cyanidischen Kupferbädern bei Vornahme verschiedener Zusätze und gab einige Rezepte an.

Die Reproduzierbarkeit der Potentiale ist in cyanidischen Kupferbädern an den normalen Elektroden nur sehr gering. Nach F. H. GETMAN⁴⁾ erreicht man eine gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte an schwammigen Kupferrückständen.

G. M. SMITH und J. M. BRECKENRIDGE⁵⁾ untersuchten die Kathodenpotentiale und die kathodischen und anodischen Stromausbeuten in cyanidischen Kupferbädern, wobei sich folgendes ergab: Die Kathodenpotentiale werden mit steigender Stromdichte, mit steigender Verdünnung des Bades und mit steigendem Cyannatriumgehalt bei gleichbleibendem Kupfergehalt im Bade negativer. Die Änderung des Potentials mit steigender Stromdichte ist am ausgesprochensten in Bädern mit hohem Kupfergehalt und niedrigem Cyannatriumgehalt.

Die kathodische Stromausbeute nimmt ab mit Erhöhung der Stromdichte, mit Verdünnung des Bades und mit Verringerung des Verhältnisses zwischen Kupfer und Cyannatrium im Bade. Bei einem Verhältnis unter 1:4 wird die Stromausbeute praktisch Null⁶⁾.

¹⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 345/68, 391/407.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 277/85.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 33 (1918) S. 147/54.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 26 (1914) S. 67/78.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 397/408.

Die anodische Stromausbeute steigt nach L. C. PAN¹⁾ mit steigendem Cyannatriumgehalt und sinkt mit steigender Stromdichte.

L. C. PAN²⁾ stellte weiter fest, daß die anodische und kathodische Stromausbeute in cyanidischen Kupferbädern mit steigendem Kupfergehalt des Bades rasch ansteigt. Das Maximum der Stromausbeute wird in 1-molaren Lösungen (63,6 g/l

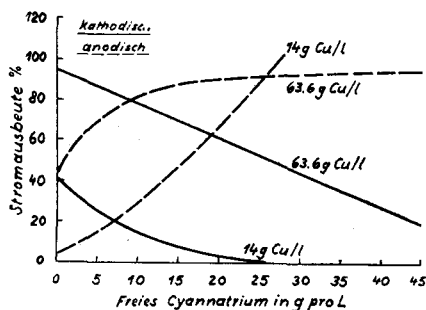


Abb. 429.

Kupfer) erreicht. Deshalb führten PAN²⁾ und C. WERNLUND³⁾ ihre Versuche mit Bädern dieser Konzentration durch. Sie fanden, daß steigender Cyannatriumgehalt die kathodische Stromausbeute erniedrigt und die anodische Stromausbeute erhöht, wie Abb. 429 zeigt.

Den Einfluß des Cyannatriumgehaltes auf den Widerstand des Bades erläutert Abb. 430. Durch Erhöhung des Cyannatriumgehaltes wird der Badwiderstand gesenkt, und zwar ist dieser Einfluß bei niedrigem Kupfergehalt sehr viel größer als

bei höherem Kupfergehalt. Den Einfluß der Stromdichte auf die kathodische Polarisation in cyanidischen Bädern zeigt Abb. 431 (nach PAN).

Das anodische Verhalten des Kupfers in cyanidischen Lösungen wurde in letzter Zeit von H. J. READ und A. K. GRAHAM⁴⁾ untersucht. Die Polarisations-

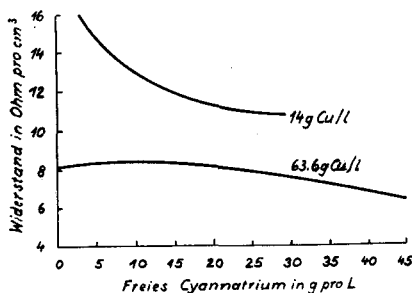


Abb. 430.

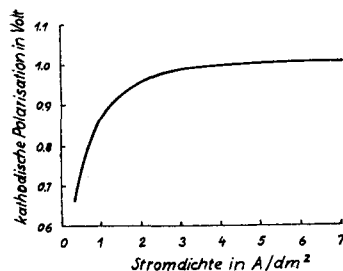


Abb. 431.

messungen wurden mit Kupfer- und Kupfer-Eisen-Anoden in cyanidischen Kupferbädern verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen p_H -Werten durchgeführt und ergaben folgendes:

- Die beiden Knickpunkte der anodischen Stromdichte-Potentialkurven sind verursacht durch Reaktionen des Kupfer-(1)- bzw. Kupfer-(2)-salzes an der Anode.
- Die Erhöhung des p_H -Wertes von 10,3 auf 12,8 beeinflußt die anodische Auflösung nicht, sofern der Carbonatgehalt nicht sehr hoch ist. Oberhalb 13,3 p_H arbeitet Kupfer als unlösliche Anode.
- Steigender Cyanidgehalt im Bade verschiebt die Reaktion der Kupfer-(1)- bzw. -(2)-ionen an der Anode nach höheren Stromdichten.
- Erhöhung des Kupfergehaltes im Bade hat die gleiche Wirkung wie Zugabe von freiem Cyansalz, wahrscheinlich infolge von Dissoziation des $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$, wodurch der freie Cyanidgehalt erhöht wird.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 68 (1935) S. 471/82.

²⁾ Metal Clean. Finish. 5 (1933) S. 152/66.

³⁾ Nach Pan, s. ¹⁾.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 411/24.

- e) Hoher Tartratgehalt bewirkt ein rascheres Auftreten der Cu^+ -Reaktion an der Anode und schaltet die Cu^{++} -Reaktion aus.

Eine neuere theoretische Arbeit über die kathodische und anodische Polarisation von Kupfer in cyanidischen Bädern wurde von I. V. PETROCELLI¹⁾ durchgeführt.

IV. Saure Kupferbäder.

1. Allgemeines.

Das saure Kupferbad ist vielleicht der am meisten verwendete Elektrolyt zur Metallabscheidung, wenn man auch die Kupferraffinationsbäder einschließt.

Es besteht im wesentlichen nur aus Kupfervitriol und Schwefelsäure und ist auf den ersten Blick das am einfachsten zusammengesetzte galvanische Bad. Seine Zusammensetzung kann über einen sehr weiten Bereich verändert werden, ohne daß die Qualität des Niederschlages hierdurch wesentlich beeinträchtigt wird.

Aus diesem Grunde sollte man annehmen, daß sich beim praktischen Arbeiten in diesem Bade kaum Schwierigkeiten ergeben können, bzw. daß diese, sofern sie auftreten, leicht zu beseitigen sind. Wenn indessen feinkörnige, glatte Kupferniederschläge gewünscht werden, zeigt es sich, daß diese Lösung keineswegs so einfach zu handhaben ist, wie es auf den ersten Blick erscheint. Diese Tatsache ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Lösung gegen geringfügige organische Verunreinigungen sehr empfindlich ist. Solche Verunreinigungen können insbesondere in der Galvanoplastik durch Formen, Abdeckmittel usw. leicht ins Bad gelangen; ihre Zusammensetzung ist durch chemische Analyse nur sehr schwierig zu ermitteln, besonders dann, wenn sie organischer Natur sind. Z. B. genügt die Zugabe von 1 Teil Gelatine zu 10000 Teilen Bad, um die Struktur des abgeschiedenen Kupfers völlig zu verändern. In dieser geringfügigen Konzentration ist es unmöglich, die Verunreinigung durch normale chemische Methoden aufzufinden. Aus diesem Grunde kann man die Anwesenheit solcher Verunreinigungen nur dadurch feststellen, daß man das Bad arbeiten läßt und die Eigenschaften des abgeschiedenen Kupferniederschlages nachprüft.

Während das Kupfervitriol die zur Niederschlagsbildung erforderlichen Metallionen liefert, hat die Schwefelsäure in Kupferbädern vier Aufgaben zu erfüllen:

1. Sie drängt die elektrolytische Spaltung des Kupfervitriols zurück und verringert damit den Gehalt an Kupferionen; z. B. wird in einer Kupfervitriollösung von 120 g/l durch Zugabe von 50 g/l Schwefelsäure die Konzentration an freien Metallionen von 0,11 n auf 0,06 n zurückgedrängt. (Wenn die Verringerung der Ionenkonzentration durch Komplexbildung z. B. in Cyanidbädern auch sehr viel größer ist, so reicht die angegebene Wirkung doch hin, um die Arbeitsweise eines Kupferbades günstig zu beeinflussen und die Größe der abgeschiedenen Kupferkristalle zu verringern.)
2. Sie erschwert die Oxydulbildung bei der elektrolytischen Abscheidung.
3. Sie verringert den Widerstand der Lösung.
4. Sie ermöglicht die Bildung feinkristalliner, dichter und duktiler Niederschläge. (Aus zu schwach angesäuerten Bädern erhält man meist grobkristalline, spröde Überzüge.)

Der Einfluß der Schwefelsäure auf den Widerstand von Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration bei 25° wurde von H. K. RICHARDSON und F. D. TAYLOR²⁾ gemessen. Nachfolgende Tabelle gibt die gefundenen Widerstandswerte in $\Omega \cdot \text{cm}$.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 77 (1940) S. 133/44.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 20 (1911) S. 179/84.

Kupfervitriol g/l	Schwefelsäure g/l				
	0	50	100	150	200
0	—	4,8	2,44	1,77	1,46
50	65	4,9	2,58	1,88	1,55
100	45	5,1	2,86	2,00	1,67
150	29	5,3	3,04	2,18	1,79
200	24	5,5	3,14	2,31	—

Die Tabelle zeigt, daß ein steigender Schwefelsäuregehalt den Widerstand des Bades vermindert, während steigender Kupfervitriolgehalt den Widerstand erhöht. Die Widerstandsverminderung bzw. Leitfähigkeitserhöhung durch Schwefelsäurezusatz ist eine Folge der leichten Beweglichkeit und großen Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen.

Da Kupfer erheblich edler als Wasserstoff ist, besteht die Gefahr der Mitabscheidung von Wasserstoff und damit der Bildung schwammiger Niederschläge auch in stark sauren Bädern nicht.

Die Grenzkonzentration der Schwefelsäure ist dann erreicht, wenn die Löslichkeit des Kupfervitriols soweit verringert wird, daß der Metallgehalt des Bades an der Kathode nicht mehr ausreicht, um das abgeschiedene Metall durch Diffusion zu ersetzen; erst dann wird Wasserstoffbildung auftreten.

Die Streufähigkeit saurer Bäder wird durch alle jene Faktoren vermindert, welche die Polarisierung der Metallabscheidung herabsetzen, z. B. Erhöhung der Temperatur, des Metallgehaltes und der Badbewegung. Verbessert wird die Streufähigkeit durch Erhöhung des Säuregehaltes, der Leitfähigkeit und durch Zusatzstoffe, wie Dextrin und Gelatine. Bei Anwesenheit von Gelatine wird die Polarisierung und damit die Streufähigkeit saurer Kupferbäder durch Badbewegung nicht in demselben Maße verringert wie ohne Gelatine, weil sich auf der Kathodenoberfläche wahrscheinlich ein viskoser, dünner Gelatinefilm bildet.

2. Die Ausgangsstoffe.

a) Das Kupfervitriol (Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ist hauptsächlich ein Nebenprodukt der Kupferraffination und enthält deshalb Verunreinigungen von Eisen, Arsen und Zink. Die Anwesenheit von etwas freier Säure im Kupfervitriol ist nicht nachteilig, es sei denn, daß hierdurch das Verpackungsmaterial angegriffen und das Salz verunreinigt wird. Ein Gehalt von 0,1% Eisen im Kupfervitriol ist unschädlich.

Die Löslichkeit des Kupfervitriols beträgt bei 25° 352 g/l; mit steigender Temperatur steigt auch die Löslichkeit. Nachfolgende Tabelle¹⁾ gibt die Löslichkeit von Kupfersulfat bei steigendem Schwefelsäuregehalt und einer Temperatur von 25° an:

Schwefelsäure g/l	Löslichkeit des Kupfervitriols ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) g/l
0	352
24,5	326
49,0	304
72,5	285
98,1	267
122,6	250
147,1	230
171,6	212

¹⁾ H. M. GOODWIN u. W. G. HORSCH: Chem. metall. Engng. 21 (1919) S. 181/2.

Die Tabelle zeigt, daß die Löslichkeit des Kupfervitriols mit steigendem Schwefelsäuregehalt rasch absinkt. Es ist selbstverständlich, daß man den Salzgehalt in galvanischen Bädern erheblich unter der Löslichkeitsgrenze halten muß, um ein Auskristallisieren von Salz auf den Anoden zu vermeiden. Im allgemeinen wird man in galvanischen Bädern nicht über 250 g/l Kupfervitriol anwenden. Aus neutralen Kupfersulfatlösungen würde man einen schwammigen Niederschlag erhalten, der mit Kupferoxydul verunreinigt ist.

b) Die technische **Schwefelsäure** (H_2SO_4 konz. 66° Bé) kann manchmal kleine Mengen von Arsen, Eisen, Nitraten, Chloriden und organischen Stoffen enthalten. Meistens sind diese Verunreinigungen jedoch so geringfügig, daß sie die Arbeitsweise des Bades nicht zu stören vermögen.

3. Die Zusammensetzung der Bäder.

In Deutschland werden normale saure Kupferbäder meist wie folgt zusammengesetzt:

Kupfervitriol	220 g/l
Schwefelsäure konz.	30 g/l
Spez. Widerstand	0,93 $\Omega \cdot \text{dm}$.

Für Schnellgalvanoplastik wird die nachfolgende Zusammensetzung vorgezogen:

Kupfervitriol	250 g/l
Schwefelsäure konz.	7,5 g/l
Spez. Widerstand	1,60 $\Omega \cdot \text{dm}$.

Nähere Angaben über diese Bäder bezüglich Arbeitsweise und Badspannung bei verschiedenen Stromdichten und Elektrodenabständen bringt das Kapitel über „Kupfergalvanoplastik“ im Teil III.

W. BLUM und G. B. HOGABOOM¹⁾ empfehlen

für Kupfergalvanoplastik:

Kupfervitriol	250 g/l
Schwefelsäure konz.	75 g/l
Arbeitstemperatur	25–35°
Stromdichte in gut bewegten Bädern	8–16 A/dm ²

für normale saure Verkupferung:

Kupfervitriol	200 g/l
Schwefelsäure konz.	50 g/l
Badtemperatur	25–50°
Stromdichte	2–4 A/dm ²
Spannung	0,8–2 V.

Bei Badbewegung ist raschere Metallabscheidung möglich.

Anodenmaterial: gewalzte, ausgeglühte Anoden.

Die anodische Stromdichte muß in mäßigen Grenzen gehalten werden, weil sonst starke Polarisationserscheinungen an der Anode auftreten.

In bewegten Bädern kann man einen höheren Säuregehalt und einen niedrigeren Metallgehalt vorsehen als in ruhenden Elektrolyten. Für praktische Zwecke ist in bewegten Bädern für Stromdichten bis zu 10 A/dm² bei Zimmertemperatur

¹⁾ Principles of Electroplating (SV.) S. 216.

und bis zu 20 A/dm² bei 45° ein Elektrolyt nachfolgender Zusammensetzung am besten geeignet:

Kupfervitriol	240 g/l
Schwefelsäure konz.	75 g/l.

4. Zusatzstoffe für saure Kupferbäder.

a) **Allgemeines.** Im Laufe der Zeit sind für saure Kupferbäder zahlreiche Zusätze vorgeschlagen worden, doch haben nur wenige hiervon praktische Anwendung gefunden. Die meisten Zusätze dienen dem Zweck, das Kristallwachstum zu verringern und dadurch die Bildung glatter Niederschläge zu ermöglichen. Manche Zusätze, z. B. Kolloide, haben die Aufgabe, die Härte des Niederschlages zu erhöhen. Durch die Wanderung der Kolloide zur Kathode wird daselbst vermutlich ein Film gebildet, der die Abscheidung behindert und die Korngröße verringert, wodurch die Niederschläge duktiler und härter werden. Es steht jedoch noch nicht mit Sicherheit fest, ob die Metallionen in endlichem Abstand von der Kathode entladen werden und sekundär unter mechanischem Einschluß der meist kolloiden Zusatzteilchen zur Abscheidung gelangen, oder ob der Zusatzstoff zugleich mit dem Metall entladen und abgeschieden wird.

Die von den verschiedenen Autoren bis zum Jahre 1913 empfohlenen Zusätze für saure Kupferbäder faßte C. W. BENNETT¹⁾ zusammen:

Kolloide	Reduktionsmittel	anorganische Zusätze
Gelatine	Melasse	Kaliumnitrat
Leim	Benzoesäure	Salpetersäure
Zinnsalze	Hydroxylamin	Natriumchlorat
Tanninsäure	Zucker	Zinksulfat
Kalialaun	Alkohol	

b) **Anorganische Zusatzstoffe.** Aluminiumsulfat und Zinnsalze sollen eine glatte Abscheidung des Kupfers bewirken, doch ist darüber nur wenig wirklich Positives bekannt. Eine Zugabe von 15 g/l Aluminiumsulfat soll die Arbeitsweise günstig beeinflussen²⁾.

Der Zusatz von Natriumchlorid in kleinen Mengen ist bei Raffinationsbädern üblich und wirkt in verschiedener Richtung günstig. In bewegten Bädern macht ein Zusatz von Chloriden die Niederschläge duktiler.

Nach Angaben des Fachschrifttums soll man sehr harte Niederschläge aus einem säurefreien Kupferbad (2,3 p_H) bei Anwesenheit von 20 g/l Ammoniumsulfat bekommen. Noch härtere und gleichzeitig brüchige Niederschläge sollen ammonnitrat-haltige Lösungen liefern.

c) **Organische Zusatzstoffe.** Über den Einfluß kleiner Zusätze von Gelatine und Kautschuk auf die Niederschlagsbildung in sauren Kupferbädern hat schon F. FOERSTER³⁾ um die Jahrhundertwende berichtet. Später untersuchten B. CLARK und E. O. JONES⁴⁾ den Einfluß von Gelatine, Dimethylanilin, Zucker, Milchsäure und Stärke auf die elektrolytische Kupferabscheidung.

In einer ausführlichen Arbeit wurde der Einfluß einiger Zusatzstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Kupferniederschlägen aus sauren Lösungen von A. W. HOTHERSALL⁵⁾ untersucht, wobei sich folgendes ergab:

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 250.

²⁾ W. BLUM u. G. B. HOGABOOM: Principles of Electroplating (SV.) S. 216.

³⁾ Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 508/13.

⁴⁾ Trans. Faraday Soc. 25 (1929) S. 583/90.

⁵⁾ Metal Ind., Lond. 38 (1931) S. 343/6, 387/8.

Bäder mit Gelatine- und Peptonzusätzen lieferten glattere, härtere und duktilere Niederschläge als der zusatzfreie Elektrolyt. In ruhenden Bädern wurde die Brinellhärte des Niederschlages durch die Zugabe von 2 mg/l von 42 auf 83–93 erhöht; bei Zugabe von 10 mg/l Gelatine wurde sogar eine Brinellhärte von 128 beobachtet. Eine mikroskopische Nachprüfung ergab, daß diese harten Niederschläge aus besonders kleinen Kristallen zusammengesetzt waren.

Kochsalzzusätze in der Größenordnung von 2–10 mg/l bewirkten die Bildung duktiler Kupferniederschläge. Diese Wirkung des Kochsalzes ist erstaunlich, zumal bekannt ist, daß es die Bildung größerer Kristalle begünstigt.

Dextrinzusätze bis 10 g/l beeinflussten die Härte und Kristallgröße von Kupferniederschlägen kaum. Nur bei hohen Stromdichten bis zu 23 A/dm² erhielt man brüchige Niederschläge. Ein gealtertes Bad mit einem Gehalt von 1 g/l Dextrin ergab glattere und härtere Niederschläge als ein zusatzfreier Elektrolyt.

Phenolzusätze von 0,1 g/l ergaben besonders glatte, kristallin aussehende Niederschläge. Nach fortgesetzter Elektrolyse jedoch verschwand die kristalline Natur der Niederschläge, und es bildeten sich harte und glatte Überzüge.

Einwandfreie Methoden zur analytischen Kontrolle so geringfügiger Zusätze gibt es zurzeit noch nicht.

Als Glanzkupferbad wurde im Fachschrifttum gelegentlich ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung empfohlen:

Kupfervitriol	200 g/l
Schwefelsäure konz. . .	50 g/l
Syrup	4 cm ³ /l
Temperatur	50°
Stromdichte	5 A/dm ² .

R. O. HULL¹⁾ schlug Zusätze von 1 g/l Phenolsulfosäure für saure Kupferbäder vor. Nach den Feststellungen HOGABOOMS²⁾ sind solche Zusätze nicht ratsam, weil sich die Phenolsulfosäure unter Bildung von Hydrochinon zersetzt, was die Kupferabscheidung ungünstig beeinflusst. In England sind nach DOBBS Versuche mit diesem Zusatz nicht durchgeführt worden²⁾.

Weitere Arbeiten über Zusatzstoffe für saure Kupferbäder haben R. O. HULL und W. BLUM³⁾, CH. Y. WEN und E. F. KERN⁴⁾ sowie G. FUSEYA und M. NAGANO⁵⁾ veröffentlicht.

d) Patente. Auf dem Gebiete der Zusatzstoffe für saure Kupferbäder sind u. a. die nachfolgenden Patente erteilt worden:

DRP. 324472 (Chemische Fabriken, vorm. Weiler-ter Meer) v. 26. 6. 1917 empfiehlt zur Erzeugung feiner Kupferniederschläge auf Drähten dem Bade geringe Mengen Gelatine oder Leim zuzusetzen.

E. P. 233354⁶⁾ empfiehlt Chromsulfat als Härtezusatz.

E. P. 475830⁷⁾ der Galvanocor A.-G. beschreibt ein saures Kupferbad für galvanoplastische Zwecke, welches die Anwendung hoher Stromdichten dadurch ermöglicht, daß die Bildung einwertiger Kupferverbindungen an der Anode durch die Gegenwart oxydierender Stoffe im Bade verhindert wird, z. B.

Kupfersulfat	250 g/l
Schwefelsäure konz. . .	50 g/l
Chromsäure	2 g/l.

¹⁾ Circular Bur. Stand. Nr. 387 (1930).

²⁾ Vortrag 1. Int. Fachtg. f. Galvanotechnik, London 1937; vgl. Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93/6; Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 212, 218/20; Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 305/7, 313/4.

³⁾ Bur. Stand. J. Res. 5 (1930) S. 767/73.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 20 (1911) S. 121/77.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 52 (1927) S. 249/69.

⁶⁾ Vom 1. 5. 1925; The Brit. Thomson Houston Co., London.

⁷⁾ Vom 14. 9. 1936, D. Prior. v. 13. 9. 1935; s. a. F. P. 810581 v. 12. 9. 1936.

V. Cyanidische Kupferbäder.

1. Allgemeines.

Die vorteilhafte Arbeitsweise cyanidischer Kupferbäder ist bisher von keinem ungiftigen Bad erreicht worden. Es ist unrichtig zu behaupten, daß man in cyanidischen Kupferbädern nur dünne Niederschläge erzeugen kann. Bereits C. J. WERNLUND¹⁾ ist es gelungen, auch aus diesen Bädern unter geeigneten Arbeitsbedingungen starke Niederschläge zu erhalten.

Cyanidische Kupferbäder besitzen infolge ihrer hohen kathodischen Polarisation eine ausgezeichnete Streufähigkeit. Trotz der Senkung dieser Polarisation durch Temperaturerhöhung wirkt sich eine Erwärmung des Bades nach den Erfahrungen der Praxis auf die Streufähigkeit günstig aus; dieser scheinbare Widerspruch wird durch das beträchtliche Ansteigen der kathodischen Stromausbeute bei Temperaturerhöhung erklärt. W. L. PINNER und E. M. BAKER²⁾ bestätigten auf Grund von Streufähigkeitsmessungen mit der Winkelmethode diese praktischen Beobachtungen.

Auch die Tatsache, daß die Stromausbeute an Stellen kleiner Stromdichten größer ist als an Stellen höherer Stromdichten, wirkt bei cyanidischen Kupferbädern im Sinne einer gleichmäßigeren Niederschlagsverteilung.

Ein wichtiger, praktischer Vorteil des cyanidischen Bades ist seine gleichzeitig entfettende Wirkung. Die manchmal geäußerte Ansicht, daß bei Kupferabscheidung aus cyanidischen Bädern infolge der Einwertigkeit des Metalls in diesen Lösungen Strom gespart wird, ist nicht zutreffend; denn die Stromausbeute dieser Bäder beträgt meistens nur 70–85% und die erforderliche Spannung ist infolge des hohen Badwiderstandes erheblich größer als in sauren Elektrolyten.

Von praktischer Bedeutung ist die Frage, welchen Metallgehalt ein cyanidisches Kupferbad mindestens besitzen soll. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Kupferbad erst dann zufriedenstellend arbeitet, wenn der Metallgehalt mindestens 10–15 g/l beträgt. Kupferbäder mit einem Metallgehalt unter 10 g/l sollte man in der Praxis überhaupt nicht verwenden.

2. Die Ausgangssalze.

Neuzeitliche cyanidische Kupferbäder enthalten im wesentlichen Cyankupfer, Cyannatrium (bzw. Cyankalium) und Natriumsulfit bzw. Natriumbisulfit. Früher wurde an Stelle von Cyankupfer häufig Kupfercarbonat verwendet. Überhaupt werden Kupfercyanidbäder heute viel einfacher zusammengesetzt als in früheren Jahren, weil man erkannt hat, daß verschiedene Zusätze gar nicht notwendig sind. Je einfacher die Zusammensetzung des Bades ist, desto leichter läßt es sich analysieren und kontrollieren. Bei der Analyse cyanidischer Kupferbäder werden heute im allgemeinen folgende Werte bestimmt: Spez. Gewicht, p_H-Zahl, Kupfergehalt, Cyannatriumgehalt und Pottaschegehalt.

a) Das **Cyankupfer** (Kupfer-(1)-cyanid CuCN) ist der Träger des Metallgehaltes im Bade. Es ist in Wasser unlöslich; nur von Alkalicyanidlösungen wird es unter Komplexbildung leicht aufgelöst, und zwar nach der Formel



Es bilden sich hierbei keinerlei Ballastsalze wie z. B. bei Verwendung von Carbonaten oder Sulfaten des Kupfers.

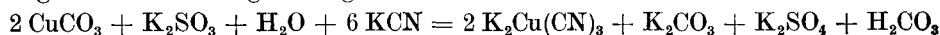
Die Abwesenheit von Carbonaten, Sulfaten, Chloriden usw. im Bade bringt folgende Vorteile:

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 20 (1922) S. 106.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 89/98.

1. Rasches Arbeiten infolge der Anwendbarkeit höherer Stromdichten.
2. Einfache Badkontrolle, weil man nur auf Metall und Cyannatrium zu untersuchen braucht.
3. Längere Lebensdauer, weil man mit einem verhältnismäßig geringen Gehalt an Ballastsalzen beginnt.

b) Das **basische Kupfercarbonat** ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), welches früher häufig zum Ansatz cyanidischer Kupferbäder verwendet wurde, kann man als eine Mischung aus Kupferhydroxyd (Cu(OH)_2) und Kupfercarbonat (CuCO_3) ansehen. Die Umsetzung dieses Produktes mit Kaliumsulfid und Cyankalium verläuft nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



Kupferbäder, welche aus basischem Kupfercarbonat angesetzt werden, enthalten schon gleich zu Anfang bestimmte Mengen von Pottasche, Ätzkali und Kaliumsulfat. Geringe Mengen von Soda oder Pottasche sind in cyanidischen Bädern günstig, größere Mengen jedoch schädlich.

c) Das **Cyannatrium** (Natriumcyanid NaCN) wird heute viel häufiger als das Cyankalium (Kaliumcyanid KCN) angewendet, obwohl man den freien Cyanidgehalt auch heute noch häufig und traditionsgemäß als Cyankalium ausdrückt.

In der Galvanotechnik herrschte lange Zeit das Vorurteil, daß Kaliumcyanid zum Ansatz galvanischer Bäder geeigneter sei als Natriumcyanid. Als man in USA. während des Weltkrieges von der deutschen Kalisalzimport abgeschnitten war, lernte man das Natriumsalz anzuwenden und fand, daß Bäder auf Natriumcyanidgrundlage auch nicht schlechter arbeiten als Elektrolyte, die mit Kaliumcyanid angesetzt waren. Auch in Europa ist man besonders in den letzten Jahren in zunehmendem Maße dazu übergegangen, an Stelle von Kaliumcyanid Natriumcyanid zu verwenden.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Cyannatriums können sein: Wasser, Soda, Natriumsulfat oder Kochsalz. Manchmal können auch geringe Mengen von Rhodannatrium vorhanden sein. Cyannatrium, welches größere Mengen von Kochsalz enthält, ist für galvanische Zwecke nicht geeignet.

In England hat man für Cyannatrium, das sich für galvanotechnische Zwecke eignet, nachfolgende Normenwerte festgelegt¹⁾:

Cyannatrium fest	128–130%, berechnet als KCN
Pulver ²⁾ nicht weniger als	96,5%
Schwefel nicht mehr als	0,02%
Chlor nicht mehr als	0,1%
unlöslich nicht mehr als	0,05%.

d) Das **Natriumsulfid** (Na_2S bzw. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und das **Natriumbisulfid** (NaHSO_3) haben die Aufgabe, als Reduktionsmittel zu wirken und dem Niederschlag eine hellere Färbung zu verleihen. Als man in früherer Zeit Kupferbäder aus einfachen Kupfersalzen ansetzte, diente das Sulfid zur Reduktion des zweiwertigen Kupfers nach folgender Formel:



Die bei dieser Reaktion entstehende freie Schwefelsäure wurde durch Soda neutralisiert.

Das Natriumbisulfid hat außer seiner reduzierenden Wirkung auch noch die Aufgabe, überschüssige freie Alkalien im Bade abzustumpfen.

¹⁾ B. S. S. 622/1935.

²⁾ d. h. das Salz soll nicht zusammengeklumpt sein.

3. Die Zusammensetzung der Bäder.

a) **Alte Badzusammensetzungen.** Eine ausführliche Zusammenstellung der älteren Kupferbadrezepte verdanken wir C. W. BENNETT¹⁾. Die Veröffentlichung geschah im Zuge einer Reihe von zusammenfassenden Arbeiten, welche die American Electrochemical Society im Jahre 1913 über die elektrolytische Abscheidung der einzelnen Metalle von namhaften Fachleuten durchführen ließ.

Für die Verkupferung aller Metalle empfiehlt ROSELEUR folgendes Universalbad, das also auch zur Verkupferung von Zink, Blei u. dgl. geeignet ist:

Natriumcarbonat	20 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l
Kupferacetat, rein pulv.	20 g/l
Cyankalium 98–100%	20 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	
für Eisen	2,9 V
für Zink	3,4 V
Änderung der Badspannung für	
je 5 cm Änderung von l	0,29 V
Stromdichte	0,3 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	7° Be
Spez. Badwiderstand	1,94 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,019
Stromausbeute	71%
Niederschlagsstärke	0,00565 mm/h.

Bereitung des Bades:

1. Man ermittelt zunächst den Wanneninhalt und berechnet nach obigem Rezept die erforderlichen Salze.
2. Die Hälfte der für das Bad bestimmten Wassermenge wird in die Wanne gegossen.
3. Das Natriumcarbonat wird bei ca. 50° in der siebenfachen Menge Wasser gelöst und in die Wanne gegossen.
4. Das Natriumbisulfit wird in der achtfachen Wassermenge bei 50° gesondert aufgelöst und der Lösung in der Wanne nach und nach zugesetzt; es wird solange umgerührt, bis das beim Zusammengießen der beiden Lösungen eintretende Aufbrausen aufgehört hat.
5. Das essigsäure Kupfer wird in der zehnfachen Wassermenge heiß gelöst und unter gutem Umrühren der Lösung in der Wanne zugesetzt.
6. Das Cyankalium wird direkt in die in der Wanne befindliche Lösung eingetragen und so lange umgerührt, bis alles gelöst ist und die blaue oder grünlich trübe Flüssigkeit wasserhell oder gelblich aussieht.
7. Sollte das Bad trotz energischen Umrührens nach vollständiger Auflösung des Cyankaliums noch eine grüne oder blaue Färbung zeigen, so müßte noch etwas Cyankalium zugesetzt werden. Wenn das verwendete Cyankalium gut war und nicht etwa durch mangelhafte Aufbewahrung in schlecht oder gar nicht verschlossenen Gefäßen an Gehalt verloren hat, wird die vorgeschriebene Menge vollkommen ausreichen.

Für Eisen und Stahl empfiehlt ROSELEUR folgendes kalte Kupferbad:

Natriumcarbonat	40 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l
Kupferacetat	20 g/l
Ammoniak	15 g/l
Cyankalium 100%	20 g/l.

Schneller arbeitet nach ROSELEUR folgende, auf etwa 30–50° anzuwärmende Lösung, die den Vorteil hat, daß man schon bei 2 V rasch arbeiten kann, weil bei der erhöhten Temperatur die Anode leichter in Lösung geht, d. h. die Polarisation verringert wird:

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 233/50.

Natriumcarbonat	20 g/l
Natriumbisulfit	8 g/l
Kupferacetat	20 g/l
Ammoniak	12 g/l
Cyankalium 100%	28 g/l.

Für Zinn, Eisen- und Zinkguß hat ROSELEUR seine Vorschrift wie folgt abgeändert:

Natriumsulfit	12 g/l
Kupferacetat	14 g/l
Ammoniak	8 g/l
Cyankalium 100%	10 g/l.

Für kleine Zinkgegenstände (Massenartikel), welche im Sieb verkupfert werden, ist ferner folgendes Bad anwendbar:

Natriumsulfit	4 g/l
Kupferacetat	18 g/l
Ammoniak	6 g/l
Cyankalium 100%	28 g/l.

Manche Praktiker bevorzugen das leicht in Cyankalium lösliche Kupferoxydul (Cupron); eine brauchbare Vorschrift sei nachstehend angegeben:

Cupron (Kupferoxydul).	7 g/l
Cyankalium 100%	20 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l.

Bei längerer Benutzung dieses Bades bildet sich infolge der bei Metallverarmung nötig werdenden Zusätze von Cupron und Cyankalium ein wesentlicher Überschuß von Ätzkali, der sich mit der Zeit störend auswirkt, wenn man nicht regelmäßig auch Natriumbisulfit zusetzt.

PFANHAUSER sen. hat die Verwendung der Metall-Doppelcyanide in die Galvanotechnik eingeführt; diese Salze sind von großem Vorteil für die Bereitung cyanidischer Bäder. Das von ihm empfohlene Kupferbad hat folgende Zusammensetzung:

Natriumcarbonat	10 g/l
Natriumsulfat	20 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l
Cyankupferkalium	30 g/l
Cyankalium 100%	1 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	
für Eisen	2,7 V
für Zink	3,2 V
Änderung der Badspannung für je	
5 cm Änderung von l	0,26 V
Stromdichte	0,3 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	7,5° Bé
Spez. Badwiderstand	1,75 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,0184
Stromausbeute	81%
Niederschlagsstärke	0,00644 mm/h.

Bereitung des Bades:

1. Man ermittelt zunächst den Wanneninhalt und berechnet nach obigem Rezept die erforderlichen Salze.
2. Die Hälfte der für das Bad bestimmten Wassermenge wird kalt in die Wanne gegossen.
3. Das kohlensaure und das schwefelsaure Natrium löst man unter Umrühren in der achtfachen Menge Wasser bei 50° und gießt die Lösung in die Wanne.

4. Das Natriumbisulfid wird in der fünffachen Menge Wasser bei 50° gelöst, langsam in die Wanne gegossen und so lange umgerührt, bis das beim Zugießen der beiden Lösungen entstehende Aufbrausen aufgehört hat.
5. Cyankupferkalium und Cyankalium werden zusammen in der fünffachen Menge Wasser bei 50° gelöst, die Lösung in die Wanne gegossen.
6. Schließlich wird die ganze Lösung in der Wanne gründlich umgerührt und vermischt, wonach das Kupferbad gebrauchsfertig ist.

b) Heute übliche Badzusammensetzungen. BLUM und HOGABOOM¹⁾ empfehlen für cyanidische Bäder die nachfolgenden Zusammensetzungen:

1. Cyankupfer	20,5 g/l
Cyannatrium	34,0 g/l
Soda	15,0 g/l
2. basisches Kupfercarbonat	27,6 g/l
Cyannatrium	57,0 g/l
Soda	2,6 g/l.

Folgendes Bad wurde gelegentlich im Fachschrifttum vorgeschlagen:

Kupfer	37,5 g/l
freies Cyankalium	30,0 g/l
Natriumthiosulfat	0,1 g/l
Soda calc.	30,0 g/l.

Das Bad soll bei 46° und einer Stromdichte von 3 A/dm² zufriedenstellend arbeiten.

Von den üblichen cyanidischen Kupferbädern hat sich das WATTSSche Bad nach den Angaben HOGABOOMS²⁾ am besten bewährt. Es enthält etwa

Cyankupferkalium	100 g/l
freies Cyankalium	4 g/l
Kaliumnatriumtartrat	45–60 g/l.

Bei 60–65° soll man mit etwa 4 A/dm² arbeiten können. Die Struktur des Niederschlages ist ausgezeichnet. Man kann in vielen Fällen ohne Politur gleich glanzvernickeln, was bei Zinkspritzguß besonders vorteilhaft ist. In diesem Bade bildet sich fast kein Carbonat. Es ist eine hartgummi ausgekleidete Wanne zu verwenden, da Stahlwannen unter Bildung von Ferrocyanid angegriffen werden. Der pH-Wert des Bades liegt bei etwa 11,3; die kathodische Stromausbeute beträgt über 80%. Bei 12,5 pH sinkt die Stromausbeute auf etwa 35%.

PAN³⁾ schlägt folgendes cyanidische Kupferbad vor:

Cyankupfer	69,6 g/l
Cyannatrium	106,2 g/l
Soda	78,0 g/l.

Dieses Bad besitzt einen freien Cyannatriumgehalt von 8,4 g/l und arbeitet bei 22° und 2 A/dm² mit einer anodischen Stromausbeute von 75,5% und einer kathodischen Stromausbeute von 95,0%. Der Widerstand dieses Bades beträgt 0,7 $\Omega \cdot \text{dm}$.

Du Pont de Nemours & Co., Wilmington empfehlen nachfolgende Kupferbadzusammensetzungen:

Für dünne Niederschläge:

Cyankupfer	22,5 g/l
Cyannatrium	30,0 g/l
Soda	7,5 g/l
Natriumbisulfid	3,8 g/l.

¹⁾ Principles of Electroplating (SV.) S. 216.

²⁾ 1. Int. Fachtg. f. Galvanotechnik, London 1937; vgl. Oberflächentechn. 14 (1937) S. 93/6.

³⁾ Metal Ind., London 47 (1935) S. 471/4.

Kathodische Stromdichte	0,5–1,6 A/dm ²
Anodische Stromdichte nicht mehr als	0,6–1,6 A/dm ²
Temperatur	32–49°
Spannung in ruhenden Bädern	3–6 V.
Spannung in Glocken oder Trommeln	6–12 V
Verhältnis der Anodenfläche zur Warenfläche	2:1.

Für Trommelverkupferung empfiehlt es sich, das Doppelte der angegebenen Badkonzentration zu wählen. Zur Aufhellung des Niederschlages kann man 0,11 g/l Natriumthiosulfat zusetzen, doch soll man diesen Zusatz vermeiden, wenn der Kupfer-niederschlag nachher gefärbt wird. Die Zugabe von Natriumthiosulfat verbessert die Stromausbeute und die Farbe des Niederschlages.

Für Schnellverkupferung empfiehlt sich folgende Badzusammensetzung:

Cyankupfer	60–90 g/l
Cyannatrium	67,5–105 g/l
Kathodische Stromdichte	0,55–5,5 A/dm ²
Anodische Stromdichte nicht über	1,6 A/dm ²
Badtemperatur	49–60°.

Unter diesen Bedingungen arbeitet das Bad mit kathodischen Stromausbeuten von 80–90 %.

c) **Neue Vorschläge für cyanidische Kupferbäder.** Das Rochellesalzkupferbad nach A. K. GRAHAM und H. J. READ¹⁾. Auf Grund umfangreicher, systematischer Laboratoriumsversuche schlagen die Verfasser nachfolgende Badzusammensetzung vor:

Cyankupfer	26,3 g/l
Cyannatrium	34,0 g/l
Rochellesalz	60,0 g/l
Soda calc.	30,0 g/l.

Das Bad enthält 18,8 g/l Kupfer und 5,7 g/l freies Cyanid und soll mit Hilfe von Ätznatron auf einen p_H-Wert von 12,6 gestellt werden. Der Gehalt des Bades kann innerhalb folgender Grenzen schwanken:

Metall	15–30 g/l
Cyankupfer	22,5–45 g/l
Cyannatrium	30–57,5 g/l
freies Cyanid	3,7–7,5 g/l
Rochellesalz	45–60 g/l
Soda calc.	15–60 g/l
p _H -Zahl	12,2–12,8.

Bei 57° und einer Stromdichte von 4 A/dm² wird die Stromausbeute in diesem Bade etwa 50% betragen, wobei man in 8 Minuten eine Schichtstärke von 7,6 μ erhält: man erreicht also in derselben Zeit die gleiche Auflage wie in einem gewöhnlichen sauren Kupferbad. Hieraus ergibt sich, daß das Rochellesalz-Kupferbad unter wesentlich anderen Voraussetzungen arbeitet als die sonst üblichen cyanidischen Bäder, nämlich bei hoher Temperatur, hoher Stromdichte und niedrigem Gehalt an freiem Cyanid. Dieser niedrige Cyanidgehalt wird durch die Arbeitstemperatur von 37° nur wenig verändert.

Zu dem vorgeschlagenen Rezept machen GRAHAM und READ noch folgende Angaben, welche über den Einzelfall dieses Bades hinaus Interesse verdienen, weil ähnliche Beobachtungen auch im Zusammenhang mit zahlreichen cyanidischen Bädern anderer Zusammensetzung gemacht werden können:

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 559/61, 617/21; 36 (1938) S. 15/8, 77, 120/4, 169.

1. Bäder mit niedrigem Metallgehalt ergeben kleine anodische und kathodische Stromausbeuten.
2. Ein Rochellesalzgehalt von 45–60 g/l ist ausreichend. Dieser Bestandteil geht in erster Linie durch Herausschleppen von Bad verloren. Die Analysen müssen deshalb in solchen Zeitabständen durchgeführt werden, daß der Gehalt innerhalb der angegebenen Grenzen verbleibt.
3. Die Gegenwart von etwas Carbonat im Bade verringert die anodische Polarisation, erleichtert die p_H -Kontrolle und verhütet den anodischen Angriff des Eisens. Da der Carbonatgehalt während des Arbeitens ohnehin ansteigt, reicht eine Anfangskonzentration von 30 g/l aus.
4. Ein zu hoher p_H -Wert ist zu vermeiden, da die anodische Stromausbeute dann zu niedrig wird. Eine Pufferkurve leistet bei der Bestimmung der erforderlichen Zusätze von Ätznatron zur Richtigstellung des p_H -Wertes gute Dienste. Wenn der p_H -Wert über 12,8 liegt, ist eine Zugabe von Schwefelsäure in kleinen Mengen bei gleichzeitiger gründlicher Rührung erforderlich. Hierbei muß für gute Belüftung besonders gesorgt werden.
5. Je höher die Temperatur liegt, desto rascher zersetzt sich das freie Cyanid unter Bildung von Carbonat; andererseits ermöglichen höhere Temperaturen auch höhere anodische und kathodische Stromausbeuten.
6. Badbewegung erhöht die Stromausbeuten, vergleichmäßigt die Abnutzung der Anoden und erhöht die anwendbaren Stromdichten. Die Anodenfläche soll doppelt so groß sein wie die Kathodenfläche; 5% der Anodenfläche soll aus Eisenanoden bestehen, wodurch die Stromdichte an den Kupferanoden herabgesetzt und übermäßig hohe Polarisation verhindert wird. Wenn der Metallgehalt des Bades ansteigt, hängt man noch mehr Eisenanoden ein oder verringert die Kupferanodenfläche.
7. Rasche Änderung des p_H -Wertes deutet auf mangelhafte Arbeitsverhältnisse an den Anoden hin.

Das Glanzkupferbad nach E. I. Du Pont de Nemours & Co. Dieses Bad unterscheidet sich von den üblichen cyanidischen Kupferbädern grundsätzlich in folgenden Punkten:

1. Der Metallgehalt ist sehr hoch: 72–85 g/l Kupfer.
2. Der freie Cyanidgehalt ist sehr niedrig: 3–8 g/l.
3. Die angewendete Temperatur ist sehr hoch: 70–80°.
4. Es kommen Zusätze von Rhodansalzen zur Verwendung.
5. Bereits diese aus dem üblichen Rahmen herausfallende Zusammensetzung läßt ungewöhnliche Ergebnisse erwarten. Dementsprechend weichen die Arbeitsbedingungen dieses Bades auch erheblich von den sonst für cyanidische Kupferbäder üblichen Bedingungen ab, nämlich:

Anodische Stromdichte bis	2,5 A/dm ²
Kathodische Stromdichte je nach Badbewegung	2–6 A/dm ²
Badspannung	1,5–3 V
Anodische Stromausbeute	100%
Kathodische Stromausbeute	100%.

Der hohe Metallgehalt ermöglicht im Verein mit dem niedrigen freien Cyanidgehalt und der hohen Temperatur die bemerkenswerten anodischen und kathodischen Stromausbeuten von 100%, selbst bei hohen Stromdichten. Wenn man außerdem noch in Betracht zieht, daß der Niederschlag halbgläzend ausfällt, so muß zugegeben werden, daß es sich hier in der Tat um eine Spitzenleistung der letzten Jahre auf dem Gebiet der Galvanotechnik handelt. Hinsichtlich der Abscheidung starker Niederschläge in kurzer Zeit ist dieses Bad leistungsfähiger als die üblichen sauren Kupferbäder.

Der Nachteil des Du Pontschen Kupferbades liegt in der hohen Arbeitstemperatur und in einer gewissen Empfindlichkeit hinsichtlich des verwendeten Anodenmaterials und der Arbeitsbedingungen. Trotzdem ist anzunehmen, daß sich der neue Elektrolyt in kurzer Zeit für viele Verwendungszwecke einführen wird.

4. Zusatzstoffe für cyanidische Kupferbäder.

a) Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wird cyanidischen Kupferbädern häufig zur Verbesserung der Farbe und des Glanzes zugesetzt. Von diesem Salz darf man höchstens 1 g auf 1 Liter Bad zugeben; größere Zusätze sind schädlich. Der Mechanismus und Chemismus der Wirkungsweise von Natriumthiosulfat ist noch nicht näher erforscht worden.

b) Natriumsulfat, Na_2SO_4 , tritt in Kupferbädern häufig als Ballastsalz auf. Eine laboratoriumsmäßige Nachprüfung hat ergeben, daß Zusätze dieses Salzes bis 100 g/l die Qualität und Stromausbeute der Niederschlagsbildung nicht nachteilig beeinflussen.

c) Bleiacetat, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, wird manchmal als Glanzzusatzsalz verwendet und verwandelt sich im Bade je nach dessen p_H -Zahl in das Plumbat (Na_2PbO_3) oder in das Natriumbleicyanid ($\text{Na}_2\text{Pb}(\text{CN})_4$).

d) Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Über den Einfluß von Nickel in Kupferbädern berichteten W. R. MEYER und A. PHILLIPS¹⁾ folgendes: Bei 0,1 A/dm² kann Nickel aus normalen Cyanidlösungen nicht ohne weiteres abgeschieden werden. Trotzdem übte das in der Badlösung befindliche Nickel einen merkbaren Einfluß auf das Gefüge des Kupferniederschlags aus. Bei Erhöhung der Stromdichte auf 0,5 A/dm² fand eine geringe Abscheidung von Nickel mit dem Kupfer statt. Der Niederschlag enthielt 0,43% Nickel und die Oberfläche war etwas glänzender als die von reinen Verkupferungen. Die Anwesenheit von Nickel in der Badlösung verursachte eine beträchtliche Verminderung der kathodischen Polarisation, beeinflusste aber die Polarisation an der Anode nicht.

e) Borsäure, H_3BO_3 . Eine Verbesserung der Arbeitsweise cyanidischer Kupferbäder konnte nach Zugabe dieser Säure in der Praxis nicht beobachtet werden.

f) Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, wird durch das A. P. 2065082 des B. F. LEWIS vom 22. 12. 1936 als Zusatz für cyanidische Kupferbäder empfohlen, und zwar in der folgenden Badzusammensetzung:

Kupfer	2,6 g/l
Cyankalium frei	1,9 g/l
Natriumcitrat	6,8 g/l
Aluminium	0,05 g/l
SO_4 -Ionen	1,9 g/l
Ätznatron	3,8 g/l.

g) Kolloide empfiehlt das Ö. P. 148698²⁾ und schlägt folgende Badzusammensetzung vor:

Kupfer als Rhodanid	20 g/l
Cyannatrium	110 g/l
Ätzkali	40 g/l
Natriumbicarbonat	10 g/l
Türkischrotöl	4 g/l
α -Naphthol	2 g/l.

h) Ätznatron und Ätzkali (NaOH und KOH). Den Einfluß der p_H -Zahl in alkalischen Bädern studierte A. K. GRAHAM³⁾ und stellte die Pufferwirkung von Soda und Trinatriumphosphat fest. Hiernach liegt der Pufferwert von Soda bei 10,3 p_H .

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 377/415.

²⁾ M. SCHLÖTTER; vgl. a. F. P. 790834 v. 3. 6. 1935.

³⁾ Metal Ind., N.Y. 36 (1938) S. 279/83.

5. Die Stromausbeute in cyanidischen Kupferbädern.

Bekanntlich wenden cyanidische Kupferbäder nicht den gesamten durchgehenden Strom zur Metallabscheidung auf; ein gewisser Hundertsatz des Stromes wird zur Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode verbraucht. Je mehr Wasserstoff entwickelt wird, desto geringer ist die kathodische Stromausbeute des betreffenden Bades. In der Praxis aber wird aus wirtschaftlichen Gründen eine möglichst hohe kathodische Stromausbeute angestrebt.

Ähnlich verhält es sich mit der anodischen Stromausbeute. Besonders bei höheren Stromdichten entfällt ein Teil der anodischen Stromwirkung auf Sauerstoffabscheidung, wodurch auch die anodische Stromausbeute unter 100% herabgedrückt wird.

Im Interesse einer gleichmäßigen Arbeitsweise bemüht man sich in der Praxis, die kathodische und anodische Stromausbeute auf gleicher Höhe zu halten, damit ebenso viel Metall anodisch gelöst wird, als sich auf der Ware abscheidet. Ein geringes Überwiegen der anodischen Stromausbeute ist günstig, weil hierdurch die durch Herausschleppen von Bad verursachten Metallverluste des Elektrolyten zum Teil wieder ausgeglichen werden. Ein starkes Überwiegen der kathodischen oder anodischen Stromausbeute jedoch kann ein Bad in kurzer Zeit völlig aus dem Gleichgewicht bringen. Im ersten Fall verarmt das Bad an Metall, während es im letzteren allzu metallreich wird, wobei der freie Cyanidgehalt gleichzeitig rasch abnimmt. Beides beeinträchtigt die gute Arbeitsweise erheblich.

Es war deshalb von großem praktischen Interesse festzustellen, wie sich eine Änderung der Arbeitsbedingungen und Badbestandteile auf die Stromausbeuten auswirkt. Nachfolgende Tabellen¹⁾ geben ein klares Bild der obwaltenden Verhältnisse.

Tabelle A veranschaulicht den Einfluß des Kupfergehaltes, des freien Cyanidgehaltes und der Temperatur auf die kathodische Stromausbeute bei einer Stromdichte von 0,3 A/dm².

Tabelle A.

freies Cyanid g/l	kathodische Stromausbeute in %			
	bei 35 g/l Kupfer		bei 40 g/l Kupfer	
	20°	30°	20°	30°
20	84	88	91	93
25	65	85	78	89
30	46	65	73	77
35	28	45	64	71

Tabelle B veranschaulicht den Einfluß der Stromdichte auf die kathodische Stromausbeute bei 30° und 20 g/l freiem Cyankalium im Bade.

Tabelle B.

Kupfer g/l	kathodische Stromausbeute in %	
	bei 0,3 A/dm ²	bei 1,0 A/dm ²
30	88	60
35	88	66
40	93	69

¹⁾ Aus unveröffentlichten Arbeiten des Laboratoriums der Langbein-Pfhanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Die Tabellen A und B lehren folgendes:

1. Die kathodische Stromausbeute steigt mit steigendem Metallgehalt¹⁾.
2. Die kathodische Stromausbeute steigt mit steigender Temperatur.
3. Die kathodische Stromausbeute sinkt mit steigendem Gehalt an freien Cyanid.
4. Die kathodische Stromausbeute sinkt mit steigender Stromdichte.

Ähnliche Versuchsreihen ergaben für die anodische Stromausbeute folgendes:

1. Die anodische Stromausbeute steigt mit steigendem Gehalt an freiem Cyanid.
2. Die anodische Stromausbeute steigt mit steigender Temperatur.
3. Die anodische Stromausbeute sinkt wenig mit steigendem Kupfergehalt.
4. Die anodische Stromausbeute sinkt rasch mit steigender Stromdichte.
5. Die anodische Stromausbeute sinkt bei p_H -Werten über 12,5 mit steigender p_H -Zahl.

Die zahlreichen ausgeführten Versuchsreihen ergaben, daß ein cyanidisches Kupferbad mit 30 g/l Kupfer und 20 g/l freiem Cyankalium sich hinsichtlich der anodischen und kathodischen Stromausbeute optimal verhält und auch für praktische Zwecke am besten geeignet ist. Es empfiehlt sich, in diesem Bade bei einer Temperatur von 30° und einem p_H -Wert von 11,5–12,0 zu arbeiten. Mit Rücksicht

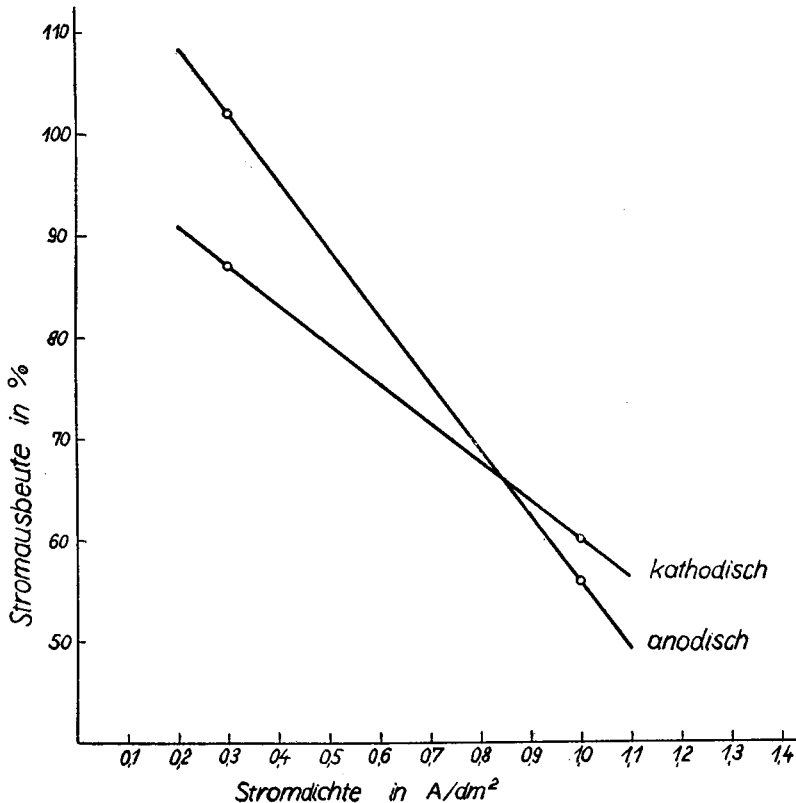


Abb. 432.

¹⁾ Zu dem gleichen Ergebnis kamen C. B. F. YOUNG u. G. REID: Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 560/2.

auf den großen Einfluß der Temperatur wird man 30° nicht überschreiten. Abb. 432 gibt ein anschauliches Bild von der Änderung der kathodischen und anodischen Stromausbeute mit steigender Stromdichte bei 30°. Das Bad enthielt 30 g/l Kupfer und 20 g/l freies Cyankalium.

Nach den Feststellungen von G. M. SMITH und J. M. BRECKENRIDGE¹⁾ sinkt die kathodische Stromausbeute fast auf Null ab, wenn das molare Verhältnis zwischen Cyankupfer und Cyannatrium bei Zimmertemperatur 1:4 beträgt.

Weitere Versuche ergaben, daß ein hoher Natriumsulfitgehalt in cyanidischen Bädern die Stromausbeute unter bestimmten Bedingungen günstig beeinflussen kann, während Zusätze von Chlorammon die kathodische und anodische Stromausbeute verringern.

Nach den Arbeiten von N. ISGARISCHEW und N. KUDRJAWZEW²⁾ wird die kathodische Stromausbeute durch Wechselstromüberlagerung gesenkt.

VI. Sonstige Kupferbäder.

Die zahlreichen nicht cyanidischen Kupferbäder, die im Laufe der Jahre entwickelt wurden, um die giftigen Cyanidbäder durch ungiftige Elektrolyte zu ersetzen, haben sich nicht durchsetzen können, weil die vorteilhafte Arbeitsweise des Cyanidbades von keinem „ungiftigen“ Bad erreicht wurde. Meistens läßt die Streuung und Haftfähigkeit zu wünschen übrig, ganz abgesehen davon, daß solchen Bädern keine Reinigungswirkung zukommt. Bis heute konnte das Cyanidbad für die Verkupferung unedler Metalle noch durch keinen anderen Elektrolyten ersetzt werden. Trotzdem sind die zahlreichen bisherigen Versuche zur Schaffung eines ungiftigen Kupferbades interessant und lehrreich und sollen nachfolgend kurz besprochen werden.

1. Frühere Versuche.

a) W. E. NEWTON (1853) benutzte eine Lösung von Kupferacetat, Chlorammon und Salzsäure oder eine Lösung von Kupfercitrat in Citronensäure. Diese Bäder sollen zur Verkupferung von Eisen geeignet sein.

b) J. ST. WOOLRICH (1842) verwendete zur Bereitung seines Bades eine Lösung von Kupfercarbonat in überschüssigem Kaliumsulfid.

c) M. POOLE (1843) löste Kupfercarbonat in Alkalihyposulfid und setzte Soda zu. Zur leichteren Löslichkeit der Anoden erwärmte er sein Bad.

d) A. GUTENSOHN (1883) verwendete als erster Phosphate und bereitete ein Bad aus Kupferphosphat und Natronlauge unter Zugabe von etwas Ammoniak.

e) O. GAUDUIN, J. R. J. MIGNON und St. H. ROUART (1872) empfahlen ein Bad, das saure Doppelsalze mehrbasischer organischer Säuren mit Kupferoxyd und Alkali enthält. Auch diese Lösung soll warm angewendet werden.

f) F. WEIL (1864) stellte folgendes Bad zusammen:

Rochellesalz . . .	150 g/l
Kupfervitriol . . .	30 g/l
Ätznatron 60% . . .	80 g/l.

g) A. CLASSEN (1881) empfahl oxalsaure Doppelsalze, deren Eignung für die verschiedensten Metalle ausprobiert wurde; es ist nicht gleichgültig, ob man Kalium- oder Ammonium-Doppelsalz anwendet. Bei Verwendung des Letzteren erscheinen die Niederschläge nicht kompakt, sind von unschöner Farbe und werden leicht schwammig. Setzt man aber Kaliumoxalat in genügender Menge zu, so erhält man

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 56 (1929) S. 397/408.

²⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 131/5.

sofort schönes Kupfer von reinem Metallglanz; Zusatz von Soda verbessert noch die Wirkung.

h) E. JORDIS (1895) verwendete milchsaure Salze, die entweder direkt in Wasser aufgelöst das gewünschte Bad lieferten oder erst durch Umsetzung eines mineral-sauren Metallsalzes mit einem milchsauren Erdalkali- oder Alkalisalz entstehen. Zusätze von Leitsalzen verbessern die Farbe des Niederschlages.

Bei der Kupferfällung arbeitete JORDIS mit Stromdichten von $0,3 \text{ A/dm}^2$ bei einer Badspannung von 0,8 Volt, also fast polarisationsfrei. Durch Umsetzen von Kupfernitrat oder -sulfat mit Ammoniumlactat erhält man ein Kupferlactat, das mit 2 Molekülen Ammoniak ein Komplexsalz bildet. In dünner Schicht haften Niederschläge aus diesem Bade äußerst fest; in starker Schicht reißen sie dagegen infolge der starken Wasserstoffabscheidung.

2. Neuere Versuche.

a) C. G. FINK und C. Y. WONG¹⁾ empfahlen in Weiterentwicklung des CLASSEN-schen Elektrolyten ein **Oxalatbad** nachfolgender Zusammensetzung:

Kupfervitriol	16 g/l
Natriumoxalat	17 g/l
Natriumsulfat	6 g/l
Borsäure	20 g/l.

Als optimale Arbeitsbedingungen werden angegeben:

Stromdichte	$1,1 \text{ A/dm}^2$
Einhängezeit	60 s.

Ein Kupferniederschlag, der unter diesen Bedingungen erzeugt wurde, läßt sich ohne weiteres sauer verkuupfern. Verlängert man die Einhängszeit auf etwa 5 Minuten, so neigt der Niederschlag dazu, beim Biegen abzubröckeln²⁾. Außerdem hat das Oxalatbad den großen Nachteil, daß die kathodische Stromausbeute bei hohen Stromdichten rasch abnimmt. Deshalb ist dieses Bad den üblichen cyanidischen Kupferbädern unterlegen.

b) Die Abscheidung von Kupfer aus Jodidlösungen. M. SCHLÖTTER, J. KORPIUN und W. BURMEISTER³⁾ empfahlen ein Kupferbad nachfolgender Zusammensetzung:

Wasser	700 cm ³
Ammoniumbromid . .	600 g
oder Kaliumjodid . .	550 g
Jodkupfer.	55 g
Salzsäure	10 g (= 27 g HCl konz. 1,19)
Gelatine	3–5 g.

Durch Röntgenuntersuchungen und auf metallographischem Wege wurde festgestellt, daß ein Teil des Jods bzw. des Kupfer-(1)-jodids im abgeschiedenen Kupfer unter geringer Aufweitung des Gitters gelöst wird. Ein hoher Jodgehalt macht den Kupferniederschlag hart und spröde. Die Stromausbeute beträgt 96–98%.

c) Die Kupferabscheidung aus **aminhaltigen Bädern** (z. B. Äthanolamin, Äthylen-diamin, Diäthylentriamin), wobei sich komplexe Kationen (ähnlich dem Kupfer-ammoniakion) bilden, wurde von BROCKMAN und Mitarbeitern^{4)–9)} studiert.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 65/73.

²⁾ Ergebnis einer Nachprüfung.

³⁾ Z. Metallkde. 25 (1933) S. 107/11.

⁴⁾ C. J. BROCKMAN u. A. L. BREWER: Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 535/40.

⁵⁾ C. J. BROCKMAN u. I. B. WHITLEY: Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 251/4.

⁶⁾ C. J. BROCKMAN: Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 255/61.

⁷⁾ C. J. BROCKMAN u. J. H. MOTE: Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 371/6.

⁸⁾ C. J. BROCKMAN u. C. P. TEBEAU: Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 365/9.

⁹⁾ C. J. BROCKMAN u. J. P. NOWLEN: Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 541/51.

Das nachfolgende aminhaltige Bad gibt auf Grund von nachprüfenden Versuchen einigermaßen brauchbare Niederschläge:

Kupfervitriol	150 g/l
Borsäure	30 g/l
Äthylendiamin	85 cm ³ /l.

Trotzdem beobachtet man auch bei diesem Bad in gewissem Ausmaß die Nachteile der anderen aminhaltigen Bäder, nämlich Sprödigkeit und streifige Struktur des Niederschlages. Mit einem richtig zusammengesetzten cyanidischen Kupferbad können die Kupferaminbäder nach den bisherigen Erfahrungen nicht in Wettbewerb treten.

d) Ein Kupferbad auf **Pyrophosphat**-Grundlage beschreibt das DRP. 680304 der United Chromium Inc., New York¹⁾. Nach den Angaben der Patentschrift soll das Molverhältnis zwischen Pyrophosphat und Kupfer 2:1 betragen und der p_H-Wert der Lösung bei 7,5–9,5 liegen.

Im Ausführungsbeispiel wird nachfolgende Zusammensetzung empfohlen:

Kupfervitriol	50 g/l
Natriumpyrophosphat	200 g/l
Kochsalz	30 g/l
p _H -Wert	8,3
Stromdichte	1,1 A/dm ²
Temperatur	35°
Verkupferungsdauer .	5 min.

Eine Nachprüfung ergab, daß dieses Bad unter den genannten Arbeitsbedingungen halbglänzende Niederschläge liefert. Die Haftfestigkeit ist mäßig: bei scharfem Biegen des Bleches blättert der Niederschlag vom Grundmetall ab.

e) Zur **Verkupferung von Chrom-Nickel-Stahl** empfiehlt das A. P. 2133255 ein Kupferbad²⁾, welches aus einer Lösung von 35–150 g/l Kupferchlorür (CuCl) in mindestens fünffachnormaler Salzsäure besteht. Dieses Bad dient gleichzeitig zum anodischen Vorbeizen.

VII. Die praktische Verkupferung.

A. Die praktische Verkupferung in sauren Bädern.

1. Allgemeines.

Zur Abscheidung starker Kupferniederschläge verwendet man in der Praxis vorwiegend saure Kupferbäder, weil diese die Anwendung höherer Stromdichten gestatten und mit fast theoretischer Stromausbeute arbeiten. Ihr Nachteil besteht darin, daß man Eisen in diesen Bädern nicht direkt verkupfern kann.

Es empfiehlt sich stets, saure Kupferbäder unterhalb der Löslichkeitsgrenze für Kupfervitriol zu halten, weil sich sonst an den Anoden Kupfervitriolkristalle ansetzen, welche den Stromdurchgang behindern und auch in den Arbeitspausen nur sehr langsam wieder in Lösung gehen. Während ein steigender Schwefelsäuregehalt die Leitfähigkeit erheblich verbessert, spielt die Änderung der Leitfähigkeit durch den Kupfersulfatgehalt nur eine untergeordnete Rolle. Temperaturerhöhung vergrößert, Stromdichteerhöhung verfeinert das Korn. Allerdings ist die Wirkung einer Stromdichteerhöhung größer als die entgegengesetzte Wirkung einer Temperaturerhöhung. Erst bei sehr hohen Stromdichten wird das Kristallkorn wieder gröber.

¹⁾ Vom 14. 7. 1938; vgl. a. F. P. 840474 v. 8. 7. 1938.

²⁾ P. A. E. ARMSTRONG, Westport; v. 11. 10. 1938.

In sauren Kupferbädern arbeitet man normalerweise mit Stromdichten von 0,8–3 A/dm²; in Ausnahmefällen kann man bei entsprechender Bewegung des Bades bis 8 A/dm² gehen. Einzelne Autoren wollen in lebhaft bewegten Elektrolyten sogar mit Stromdichten bis 20 A/dm² gearbeitet haben.

Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß es beim Arbeiten mit hohen Stromdichten zweckmäßig ist, mit kleinen Stromdichten zu beginnen und erst allmählich auf die gewünschte Arbeitsstromdichte zu gehen.

Nach J. SATKA¹⁾ kann man Eisen direkt in sauren Kupferbädern verkupfern, wenn man es vorher in konzentrierter Salzsäure, die 60 g/l Arsentríoxýd enthält, vorbeizt, wodurch das Eisen mit einem Arsenniederschlag überzogen wird. O. P. WATTS²⁾ stellte fest, daß das Potential des Arsens in dieser Lösung zwischen Eisen und Kupfer liegt. Aus diesem Grunde wird das Arsen mit einer besseren Haftfestigkeit auf Eisen zur Abscheidung gebracht als Kupfer.

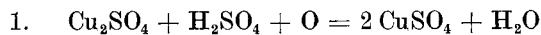
Auf poliertem Nickel haften KupfERNiederschläge besser als auf aufgerauhtem Nickel.

Die VerkuPFerung von Kohle gelingt nur bei ganz dünnen Auflagen; bei stärkeren Schichten besteht die Gefahr des Abblätterns. Kohlebürsten werden erst naß gekratzt und dann etwa 1 Stunde lang in einem sauren Bad verkuPFert; nachher kann man eventuell noch vernickeln.

Weitere praktische Einzelheiten bringt das Kapitel über „Kupfergalvanoplastik“ im Teil III.

2. Fehler, die bei der sauren VerkuPFerung auftreten können, und ihre Beseitigung.

a) **Der Säureschwund.** Die Tatsache, daß sauren Kupferbädern laufend Schwefelsäure zugesetzt werden muß, deutet darauf hin, daß anodisch mehr Metall in Lösung geht, als kathodisch zur Abscheidung gelangt. Da die kathodische Abscheidung aber bereits 100% beträgt, muß die anodische Stromausbeute über 100% liegen. Diese Tatsache wird dadurch erklärt, daß das Kupfer an der Anode nicht nur zweiwertig, sondern auch einwertig in Lösung geht. Da das elektrochemische Abscheidungsäquivalent des einwertigen Kupfers aber doppelt so groß ist wie das des zweiwertigen Kupfers, erklärt sich die scheinbar über 100% liegende anodische Stromausbeute ohne weiteres. Das im Bade befindliche einwertige Kupfersalz ist nicht beständig, sondern vermag zu reagieren nach:



d. h. das Kupfer-(1)-sulfat geht entweder durch die oxydierende Wirkung des Luft-sauerstoffs unter Schwefelsäureverbrauch in Kupfer-(2)-sulfat über oder es setzt sich unter Abspaltung von Cu in Kupfer-(2)-sulfat um. Der beobachtete Säureverbrauch läßt vermuten, daß die Reaktion des Kupfer-(1)-sulfats in erster Linie nach Gleichung (1) verläuft. Es wird also laufend Kupfervitriol gebildet, wodurch der Metallgehalt dieser Bäder allmählich ansteigt.

Für den Praktiker stellt sich die Frage, wie man dieser Erscheinung am besten begegnen kann, zumal für das gebildete Kupfervitriol in den meisten Betrieben keine Verwendungsmöglichkeit gegeben ist. Am einfachsten dürfte jedenfalls das gleichzeitige Einhängen von Hartbleianoden auf die Anodenstange sein, wodurch entsprechende Mengen von Schwefelsäure wieder zurückgebildet werden. Man kann auch die Warenstange mit Hartbleianoden behängen und kurze Zeit mit vertauschten

¹⁾ Siehe O. P. WATTS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 35 (1919) S. 266/7.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 35 (1919) S. 265/78.

Polen arbeiten: hierdurch wird an den Hartbleianoden Schwefelsäure gebildet und das überschüssig in Lösung gegangene Kupfer zu gleicher Zeit auf die Anoden zurückgeführt.

Das zweite nur zeitweilig anzuwendende Verfahren besitzt gegenüber dem ersten den Vorzug, daß die Stromverteilung im Bade stets gleichmäßig ist, während beim gleichzeitigen Einhängen von Bleianoden die diesen gegenüberliegenden Waren (infolge der hohen Polarisierung an den Bleianoden) mit einer geringeren Stromdichte verkuipfert werden.

Beiden Methoden haftet der Nachteil an, daß sich durch die anodische Sauerstoffentwicklung ein feiner Badsprühregen in der Atmosphäre verteilt, welcher die an dem Bade Arbeitenden belästigt. Der in Kupferraffinationsanlagen oder auch bei Chrombädern übliche Weg, eine Ölschicht auf die Badoberfläche zu legen, kommt für galvanische Kupferbäder nicht in Frage. Wenn der Raum nicht über eine besonders gute Durchlüftung verfügt, empfiehlt es sich, diese anodische Regenerierung in einem besonderen Behälter, am besten im Freien, durchzuführen.

Unter normalen Arbeitsbedingungen wird man sauren Kupferbädern kein Kupfervitriol zusetzen müssen, da der Salzverlust durch Herausschleppen von Bad infolge der Neubildung von Kupfervitriol an der Anode mindestens ausgeglichen wird. Es wird hier gleichsam aus Kupfer und Schwefelsäure Kupfervitriol gebildet.

b) Die Bildung von Schimmelpilzen. Ähnlich wie in Nickelbädern können auch in sauren Kupferbädern Schimmelpilze auftreten und die Arbeitsweise des Bades durch mechanische Verunreinigung mit quallenförmigen Schwebeteilchen stören und beeinträchtigen. Nach OLLARD¹⁾ wird angenommen, daß es sich hier nicht um eine Penicilliumart, sondern um Plectascalen handelt. Der Pilz wurde in Kupferbädern zwischen 16 und 22° Bé beobachtet.

Auch N. PORGES²⁾ berichtete über einen Pilz in sauren Kupferbädern. Dieser Pilz bildet quallenartige Zusammenballungen in Bädern, welche Kupfersulfat und bis 6,8% Schwefelsäure enthalten. Für die Entwicklung dieser Quallenart ist gezuckertes Leitungswasser geeigneter als irgendeine Nährlösung. Eine Identifizierung des Pilzes ist nicht gelungen.

Nach unbestätigten Angaben sollen Zusätze von Natriumfluorid die Vermehrung der Pilze in sauren Kupferbädern verhindern. Am wirksamsten dürfte jedenfalls eine Behandlung des Bades mit 1–2 kg Wasserstoffsuperoxyd 30proz. pro 100 Liter bei einer Temperatur von 90–100° sein.

c) Die Verunreinigung durch organische Stoffe. Wenn saure Kupferbäder durch organische Stoffe verunreinigt sind, so ist es zwecklos, den Fehler zu beseitigen, wenn es nicht gleichzeitig gelingt, die Ursache zu finden. „Andernfalls ist es so, als ob man eine Sicherung erneuert, ohne die Ursache des Kurzschlusses, welcher zum Durchbrennen der Sicherung geführt hat, zu ergründen“ (OLLARD).

Zur Zerstörung organischer Substanzen in sauren Kupferbädern empfiehlt E. A. OLLARD³⁾ nachfolgendes Verfahren:

1. Man lasse einen schwachen Strom von Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur langsam durch die Lösung perlen und rühre von Zeit zu Zeit um. Für ca. 800 Liter Bad genügt eine Behandlungszeit von 6–8 Stunden.
2. Man ersetze die Kupferanoden durch Bleianoden, hänge Ausschüßteile auf die Kathodenstange und arbeite das Bad dann mit möglichst hoher Stromdichte und etwa 6 V Spannung 6–8 Stunden lang durch. Wenn sich Schaum und Schmutz auf dem Bade bildet, ist dieser durch Abschöpfen zu entfernen.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 42 (1933) S. 17/8.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 19/20.

³⁾ Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 613/6.

Nach dem Durcharbeiten wird das Bad in den meisten Fällen wieder einwandfreie Niederschläge ergeben. Sollte das nicht der Fall sein, so muß der Prozeß wiederholt werden.

Die Erfahrungen in Deutschland haben gelehrt, daß organische Verunreinigungen in sauren Kupferbädern am sichersten durch Abkochen mit 2–3 kg Wasserstoff-superoxyd 30proz. für je 100 Liter Bad zerstört werden.

d) **Fehlertabellen.** Sonstige Fehler, die bei der sauren Verkupferung auftreten können, und ihre Beseitigung beschreibt die nachfolgende Fehlertabelle in kurzen Worten:

Fehler	Ursache	Beseitigung
Der Niederschlag ist zu weich,	1. weil das Bad nicht genügend angesäuert ist; 2. weil das Bad zu heiß arbeitet;	1. man stelle den Säuregehalt richtig. 2. man senke die Arbeitstemperatur.
Der Niederschlag ist zu hart,	1. weil das Bad organische Stoffe evtl. kolloider Natur, z. B. Leim von den Schleifscheiben, Harz aus den Holzgeräten oder aus der Wannenauskleidung enthält; 2. weil das Bad Arsenverbindungen enthält (kommt selten vor).	1. man entferne die organischen Stoffe durch Oxydation.
Der Niederschlag ist rauh,	1. weil Schmutz, Staub oder feste Teilchen von den Anoden im Bade schwimmen; 2. weil die Stromdichte zu hoch ist; 3. weil Fette oder teerige Stoffe auf der Oberfläche des Bades schwimmen und an eingehängten Warenteilen festhaften; 4. weil das Bad zu viel organische Zusatzstoffe enthält; 5. weil das Bad Mikroorganismen enthält, welche sich vermehren und quallenartigen Schlamm ergeben; 6. weil das Bad zu kalt ist;	1. man filtere das Bad. 2. man senke die Stromdichte. 3. man reinige die Badoberfläche. 4. man zerstöre die Zusatzstoffe durch Oxydation. 5. man filtere das Bad und setze Fluornatrium zu ¹⁾ . 6. man erwärme auf 25–30°.
Der Niederschlag ist brüchig,	1. weil das Bad mit organischen Stoffen verunreinigt ist; 2. weil die Stromdichte zu hoch ist;	1. man zerstöre die organischen Stoffe durch Oxydation. 2. man senke die Stromdichte.

¹⁾ E. A. OLLARD: Metal Ind., Lond. 49 (1936) S. 613/6.

Fehler	Ursache	Beseitigung
	3. weil Seife in das Bad gelangt ist (z. B. durch einen Filtersack, welcher in einem seifenhaltigen Behälter gewaschen wurde);	3. man zerstöre die Verunreinigungen durch Oxydation.
Der Niederschlag zeigt knotige Auswüchse,	weil das Bad Chloride, Ferri-sulfat, Arsen oder Antimon enthält;	das Bad ist kaum zu regenerieren, doch kann die Erscheinung durch Bewegung des Bades zurückgedrängt werden.
Bei höheren Stromdichten bilden sich an den Rändern Knospen und Knollen,	weil die Polarisation bei höheren Stromdichten nur wenig zunimmt, wodurch sich die Zusammenballung der Stromlinien an den Rändern ungehindert auswirkt;	man bringe um die Ränder Schutzrahmen aus Kupferdraht an.
Das Bad läßt bei 15–20° plötzlich keinen Strom mehr durch,	weil die Anoden polarisiert sind;	man kratze die Anoden, senke die Stromdichte und erhöhe die Temperatur; wenn möglich hänge man noch weitere Anoden in das Bad.

B. Die praktische Verkupferung in cyanidischen Bädern.

1. Allgemeines.

a) **Anwendungsweise der Verkupferung.** Cyanidische Kupferbäder dienen hauptsächlich zur Erzielung dünner Kupferschichten auf Eisen und Stahl vor der Vernicklung oder vor der sauren Verkupferung. Auch Blei, Zinn und Zink werden vor der weiteren Veredlung in sauren Bädern häufig cyanidisch verkupfert, weil die endgültigen Niederschläge dann besser haften. Auch als Untergrund für Metallfärbungen wird eine kurze cyanidische Verkupferung häufig verwendet.

Niederschläge aus cyanidischen Kupferbädern haben den Vorteil, härter zu sein als solche aus sauren Bädern.

Als Wannenmaterial für cyanidische Bäder kommen Steinzeug-, Eisen- und Pitchpineholzwannen in Frage. Wannen mit Bleiauskleidung empfehlen sich weniger, weil Blei insbesondere bei hohen p_H -Zahlen in cyanidischen Bädern leicht in Lösung geht. Freies Alkali bildet sich vorwiegend in erwärmten Bädern. Auch Auskleidungen mit Asphalt sind nicht zu empfehlen, weil sich dieses Produkt in cyanidischen Bädern auflöst und diese verunreinigt.

Da die Stromausbeute durch zahlreiche, oft schwierig kontrollierbare Einflüsse bestimmt wird, schwankt die Niederschlagsstärke auch unter ähnlichen Arbeitsbedingungen nicht unbeträchtlich. Eine raschere Verkupferung kann man durch Erhöhung der Badtemperatur bzw. durch Erhöhung des Metallgehaltes oder durch beide Maßnahmen zu gleicher Zeit erreichen. Die Einhängezeit hängt von der gewünschten Schichtstärke ab; dient der Niederschlag nur als Zwischenschicht, so wird eine Einhängedauer von 15–30 Minuten in den meisten Fällen ausreichen; manchmal genügen schon 2–5 Minuten.

Auf jeden Fall ist darauf zu achten, daß keine Spuren des Kupferbades in den Poren oder Hohlräumen des Gegenstandes zurückbleiben, weil sonst das folgende Bad, z. B. das Nickelbad, verunreinigt wird.

Sollen Warenteile verkupfert in den Handel gebracht werden, so wird man die Verkupferungsdauer im Interesse der Haltbarkeit entsprechend verlängern, die fertig verkupferten Teile wenn nötig kratzen, schließlich spülen und einwandfrei trocknen. Sehr empfehlenswert ist es, die verkupfert bleibenden Gegenstände noch mit Schlammkreide trocken abzubürsten oder abzureiben, wodurch der Kupfer-niederschlag glänzend wird. Die Verbesserung der Haftfestigkeit einfacher oder kombinierter Niederschläge durch längeres Lagern oder Erwärmen ist weniger auf Legierungsbildung als hauptsächlich auf das allmähliche Entweichen von elektrolytisch mitabgeschiedenen Wasserstoff zurückzuführen.

Da Kupfer durch die Einflüsse der Luft angegriffen wird, ist es zweckmäßig, die Gegenstände mit einem farblosen Lack zu überziehen.

b) Starkverkupferung. Wenn man früher stärkere Kupferniederschläge auf Eisen zu erhalten wünschte, so wurde erst in einem cyanidischen Bade vorverkupfert und dann in einem sauren Elektrolyten nachverkupfert. Neuzeitliche cyanidische Kupferbäder arbeiten mit so hohen Stromausbeuten und verhältnismäßig hohen Stromdichten, daß der Niederschlag fast ebenso rasch gebildet wird wie in sauren Bädern, insbesondere dann, wenn die Lösungen erwärmt und bewegt werden. Auf diese Weise vermeidet der Galvaniseur den Nachteil, zwei Kupferbäder nebeneinander verwenden zu müssen.

Das DRP. 675527 (G. RADTKE, Berlin) v. 3. 4. 1935 empfiehlt für die elektrolytische Abscheidung besonders starker und festhaftender galvanischer Kupferüberzüge nachfolgende Arbeitsweise: Das Eisen wird in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (2% HNO_3 + 10% H_2SO_4) vorgebeizt, dann in einem alkalischen und anschließend in einem sauren Bade verkupfert und schließlich auf mindestens 300° (zweckmäßig auf 500–600°) erhitzt.

Eine andere in Deutschland mit Erfolg erprobte Arbeitsweise besteht darin, daß man den mit einer starken Kupferschicht zu überziehenden Eisenteil erst in Schwefelsäure von ca. 50° Bé 6–8 Sekunden lang anodisch beizt (ähnlich wie für die Starkvernicklung), dann spült und hierauf cyanidisch und schließlich sauer verkupfert.

c) Zwischenschichtenverkupferung. Zwischenschichten verwendet man hauptsächlich zum Überziehen unedler Metalle zur Erhöhung der Haftfestigkeit des Überzugsmetalls, z. B. Zink, Zinkspritzguß, Aluminium, Zinn, Blei usw. Eisen wird aus Gründen des besseren Rostschutzes vor der Vernicklung häufig verkupfert.

In England wird die cyanidische Vorverkupferung nur noch selten angewendet, obwohl sie vor 20 Jahren für den gleichen Zweck weitgehend benutzt wurde. Von 100 Galvanisuren benutzt kaum noch einer cyanidische Bäder zur Verkupferung, es sei denn für Zink, Zinkspritzguß und Zinntteile sowie zur Erzeugung von Kupferfärbungen auf anderen Metallen¹⁾.

Gußeisenteile, welche neben anderen Verunreinigungen erhebliche Mengen Phosphor enthalten, bilden beim cyanidischen Verkupfern oder Vermessingen leicht blasige Niederschläge. Diesen Übelstand kann man u. a. auch dadurch beseitigen, daß man die Teile vor dem Verkupfern bzw. Vermessingen schwach verzinkt.

Wiederholt ist schon die Frage aufgeworfen worden, ob es zweckmäßig ist, Eisenteile vor dem Verzinken schwach vorzuverkupfern. Auf Grund theoretischer Überlegung ist diese Frage zu verneinen, weil das bei der Korrosion sich bildende Lokalelement Zink-Kupfer eine größere Spannung besitzt als das sonst wirkende Lokalelement Zink-Eisen, wodurch eine raschere Zerstörung der Zinkschicht befürchtet werden müßte. Praktische Versuche haben nun ergeben, daß eine Unterkupferung

¹⁾ E. J. DOBBS: I. Int. Fachtg. f. Galvanotechnik, London 1937; vgl. Oberflächentechn. 14 (1937) S. 95.

die Korrosion der Zinkschicht nicht beschleunigt, im Gegenteil: vorverkupferte und anschließend verzinkte Eisenteile rosteten bei Exposition in destilliertem Wasser später als andere in gleicher Schichtstärke bloß verzinkte Eisenmuster. Daraus geht hervor, daß die Zwischenverkupferung noch einen zusätzlichen Schutz gewährleistet.

2. Die cyanidische Verkupferung gezogener Stahlteile.

Für die cyanidische Verkupferung (und Vermessingung) gezogener Stahlteile hat sich im Laufe der Zeit der nachfolgende Arbeitsgang als zweckmäßig erwiesen:

1. Putzen der fertiggezogenen Teile mit trockenem Schmirgelpulver oder mit Schmirgel und Öl.
2. Entfetten in einem alkalischen Entfettungsmittel.
3. Spülen in fließendem Wasser.
4. Kurzes Tauchen in starke Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure; bei schlechtem Grundmaterial ist Salpetersäure vorzuziehen.
5. Spülung in fließendem Wasser.
6. Kratzen mit Bürsten aus gewelltem Messingdraht unter Zuhilfenahme von Bimsmehl, um eine saubere und gleichmäßige Oberfläche zu erhalten.
7. Spülen in fließendem Wasser.
8. Elektrolytisches Entfetten.
9. Spülen in fließendem Wasser.
10. Verkupfen bzw. Vermessingen.
11. Spülen in fließendem Wasser.
12. Tauchen in Weinsteinlösung 5 Minuten lang (4 g/l). Je nach der Porigkeit des Materials müssen der Weinsteinlösung 2–6 cm³/l Schwefelsäure konz. zugesetzt werden.
13. Spülen in fließendem Wasser.
14. Abblasen mit gereinigter Kaltluft.
15. Abblasen mit gereinigter Heißluft.
16. Einfetten.

Zu den einzelnen Arbeitsgängen ist noch folgendes zu bemerken:

a) Das Ziehen. Wie bei anderen technischen Verfahren ist die Ursache später auftretender Fehler auch hier oft im Ursprung zu suchen. Ein Körper mit einwandfreier Fläche kann nur aus einwandfreiem Material gezogen werden. Stahlsorten mit Schlackeneinschlüssen scheiden unbedingt aus. Doch auch bei schlackenfreiem Material muß man darauf achten, daß der Teil zunderfrei ist; andernfalls würden hier schon vorhandene Fehler durch den ganzen Ziehprozeß hindurchgeschleppt werden.

b) Die Reinigung der Oberfläche. Grundvoraussetzung für jede einwandfreie Galvanisierung ist eine glatte, möglichst porenfreie und rein metallische Oberfläche. Den mechanischen Reinigungsverfahren der Oberfläche muß aus diesem Grunde besondere Bedeutung beigemessen werden.

c) Das Entfetten. Sehr gut eignet sich hierfür die LPW-Entfettungslauge Betazinol, welche im Verhältnis 1:20 angesetzt und kochend verwendet wird. Auch Siliron und P 3 haben sich für diesen Zweck gut bewährt.

d) Das Beizen. Das Beizen nach der Entfettung verfolgt einen mehrfachen Zweck:

1. Es soll letzte Reste von Oxyd aus etwaigen Materialporen von mikroskopischer Größenordnung entfernen.

2. Es soll hauchdünne, dem Auge kaum sichtbare Oxydanflüge von der Metalloberfläche wegnehmen und das Metall „aktivieren“, d. h. für die Aufnahme der Kupferschicht empfänglich machen. Erfahrungsgemäß treten Blasen oft dann auf, wenn die Materialoberfläche nicht genügend gebeizt wurde, insbesondere bei länger gelagertem Material.

Aus dem Gesagten geht bereits hervor, daß es mit einer stark verdünnten, bei der Galvanisierung sonst üblichen Dekapiersäure (1:40) nicht getan ist; man muß schon starke Säuren verwenden, z. B. Schwefelsäure von 20 Gew.-% oder Salzsäure von 20 Vol.-%. In Fällen, wo der Zunder besonders tief in den Poren sitzt, hat sich starke Salpetersäure (1:4) sehr gut bewährt. Bei Verwendung dieser Säure darf man nur kurze Zeit (1–2 Sekunden) tauchen. Nach diesem Tauchen ist der Teil rasch und sehr gründlich zu spülen, weil bereits Spuren von Salpetersäure das Entfettungsbad bzw. das Kupferbad verderben können.

In Schwefelsäure oder Salzsäure wird man mindestens 30 Sekunden und höchstens 2 Minuten beizen. Eine kürzere Tauchzeit erreicht den beabsichtigten Zweck nicht vollkommen; eine längere Tauchzeit jedoch belädt das Grundmetall unnötigerweise mit Wasserstoff, welcher seinerseits wieder zur Blasenbildung im Niederschlag führen kann. Eine Zugabe von sog. Sparbeizen zu der Schwefel- oder Salzsäure ist nicht zu empfehlen. Die Wirkung der Sparbeizen beruht bekanntlich darauf, daß sich auf jenen Partien, wo Eisen freiliegt bzw. während des Beizens freigelegt wird, ein schützender, hauchdünner, organischer Überzug bildet. Dieser Überzug würde sich jedoch auch in den Materialporen bilden, wo vorher Oxydreste saßen, wodurch das Oxyd durch eine organische Schicht ersetzt und der Endzweck des Reinigungsverfahrens nicht erreicht wäre.

e) **Das Kratzen.** Um die gebeizte Oberfläche zu glätten und noch vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, wird mit Bürsten aus gewelltem Messing-, Stahl- oder Neusilberdraht unter Zuhilfenahme von feinem Bimsmehl gekratzt. Die so erhaltene Oberfläche ist nunmehr gleichmäßig und sauber und zur weiteren Galvanisierung gut vorbereitet. Zum Kratzen eignet sich am besten ein Draht von 0,12 mm Stärke bei etwa 1000 U/min. Die mit dem Beizen und Kratzen beschäftigten Leute benutzen am besten Gummihandschuhe, um eine Verunreinigung der Ware durch unsaubere oder fettige Finger auszuschalten.

f) **Die elektrolytische Entfettung.** Um die Ware von den letzten, evtl. noch vorhandenen Fettesten und anderen Verunreinigungen zu befreien, wird elektrolytisch entfettet. Da die Teile bereits praktisch fettfrei in das Bad gelangen, genügt eine Entfettungsdauer von 15–20 s bei einer Spannung von 6–8 V und einer Stromdichte von 5–6 A/dm². Länger als 30 s soll man keinesfalls entfetten, weil sonst bei der nachfolgenden Galvanisierung infolge übermäßiger Wasserstoffaufnahme im Entfettungsbad Blasen auftreten können.

g) **Das Blankkratzen nach dem Verkupfern oder Vermessingen.** Durch das Blankkratzen mit Seifenwurzellösung an einer Zirkularkratzbürste aus gewelltem Messingdraht wird das Kristallgefüge des Niederschlages verdichtet, und die Oberfläche erhält einen schönen Glanz.

h) **Die Behandlung in Weinsteinlösung.** Dieser Arbeitsgang hat die Aufgabe, die letzten in den Poren zurückgebliebenen Badreste (insbesondere Cyankalium und Soda) zu neutralisieren. Zu diesem Zweck hängt man die Ware 5 Minuten lang in Weinsteinlösung (4 g/l); eine Erwärmung auf 80–90° beschleunigt den Vorgang. Auch durch eine Ansäuerung der Weinsteinlösung mit Schwefelsäure kann man die gewünschte Wirkung beschleunigen. Wenn sich auf der Ware während des Lagerns braune Flecken bilden, so war die Einhängszeit in der Weinsteinlösung zu kurz oder das Beizen vor dem Galvanisieren nicht gründlich genug.

i) **Das Trocknen** wird am besten durch Abblasen mit gereinigter Kaltluft und anschließend mit Heißluft durchgeführt. Beim Trocknen in heißem Wasser entstehen auf der Ware Wasserflecken; diese Gefahr wird auch durch ein rasches Nachwischen in heißen Sägespänen nicht völlig beseitigt.

3. Fehlertabellen.

Alle cyanidischen Bäder verändern nach einiger Betriebszeit ihre Zusammensetzung, wodurch die gute Arbeitsweise beeinträchtigt wird und entsprechende Korrekturen vorgenommen werden müssen. Nachfolgende Tabelle faßt die bei der cyanidischen Verkupferung am häufigsten vorkommenden Fehler zusammen:

Fehler	Ursache	Beseitigung
Stumpfer, dunkelbrauner Niederschlag an Stellen kleiner Stromdichten,	weil der Cyanidgehalt zu niedrig ist;	man erhöhe den Cyanidgehalt.
Der Niederschlag sieht fahl bis dunkel aus und haftet schlecht auf dem Grundmetall,	weil das Bad mit Blei verunreinigt ist (z. B. beim Arbeiten in ausgebleiten Wannen);	man entbleie das Bad durch Erwärmung mit Kupferpulver und vermeide die Verwendung von Bleiwannen.
Der Niederschlag zeigt Punkte, Streifen und Flecken,	weil die p_H -Zahl zu niedrig ist;	man erhöhe die p_H -Zahl durch Zugabe alkalischer Salze.
Der Niederschlag scheidet sich blasig ab,	1. weil das Grundmetall passiv ist; 2. weil die p_H -Zahl zu niedrig ist;	1. man aktiviere durch Tauchen in Salpetersäure 1:3. 2. man erhöhe den p_H -Wert auf 10,7-11,5.
Trotz richtiger Stromdichte und Einhängszeit fällt der Niederschlag dünn aus oder bildet sich überhaupt nicht; gleichzeitig beobachtet man lebhaftes Wasserstoffentwicklung;	1. weil das Bad zu viel freies Cyanid enthält; 2. weil das Bad zu wenig Kupfer enthält; 3. weil das Bad Chromate enthält;	1. man senke den Cyanidgehalt durch allmähliche Zugabe von Cyankupfer, welches vorher mit einer kleinen Menge des Bades zu einem gleichmäßigen Brei angerührt wurde. 2. man setze Cyankupferkalium zu. 3. man lasse die Regenerierbarkeit des Bades durch eine Fachfirma nachprüfen.
Der Niederschlag fällt porig aus,	weil der Carbonatgehalt zu hoch ist;	man verdünne das Bad und frische mit Cyankupferkalium und freiem Cyanid auf.
Die Anoden bedecken sich mit einem grünlich-grauen Schlamm,	1. weil die Anodenfläche zu klein ist; 2. weil das Bad zu wenig freies Cyanid enthält; 3. weil das Bad zu viel Sulfate enthält;	1. man vergrößere die Anodenfläche um 20-50%. 2. man erhöhe den freien Cyanidgehalt auf etwa $\frac{2}{3}$ des Kupfergehaltes. 3. man verdünne und frische mit Cyankupferkalium auf.

Fehler	Ursache	Beseitigung
An der Anode bilden sich blaue Schlieren, und der Stromdurchgang sinkt während des Arbeitens ab,	weil das Bad zu wenig freies Cyanid enthält;	man analysiere und setze die erforderliche Menge Cyanid zu. Oft wird das Bad in diesem Fall auch zu wenig Kupfer enthalten.
Das Bad sieht blau oder grün aus,	weil es nicht nur im Cyanidgehalt, sondern auch im Kupfergehalt stark verarmt ist;	man setze wenigstens 5 kg Verstärkungssalz auf 100 Liter zu.

In cyanidischen Kupferbädern kann man außerdem noch die folgenden Fehler beobachten:

Werden die Niederschläge in cyanidischen Kupferbädern in starken Schichten abgeschieden, so kann es vorkommen, daß der Niederschlag Blasen zieht, welche unter Knall aufplatzen. Dieses ist meistens verursacht durch zu großen Cyanidgehalt, zu kleinen Kupfergehalt oder zu niedrige Temperatur des Bades bei gleichzeitiger zu hoher Kathodenstromdichte. Wenn man dicke Kupferniederschläge in cyanidischen Bädern erzielen will, so muß man die Temperatur auf 30–40° erhöhen und die Stromdichte niedrig halten.

Der Niederschlag wird auf dem Lager fleckig; er blüht aus, weil das Material porig ist; man behandle die Ware nach dem Galvanisieren längere Zeit in Weinsteinlösung (4 g/l), welche gegebenenfalls 80–90° warm verwendet werden muß.

Nach CHR. WEBER soll das Ausblühen der Niederschläge durch anodische Nachbehandlung der galvanisierten Teile in folgender Lösung vermieden werden können:

Weinstein	 40 g/l
Natriumbicarbonat	. 20 g/l
Seifenrinde	 20 g/l
Süßholzwurzel	. . . 20 g/l.

Zur Bereitung des Bades werden die beiden Salze zuerst für sich in Wasser gelöst; hierauf kocht man in einem anderen Teil des für das Bad bestimmten Lösungswassers die Seifenrinde und Süßholzwurzel auf und setzt diese Aufkochung dem Bade zu. Ganz kleine Bläschen im Niederschlag werden meist durch einen Angriff des Grundmetalls im Kupferbade verursacht; sie kommen deshalb hauptsächlich bei Weichmetall vor, doch kann man auch bei Eisen und Stahlgegenständen dieser Erscheinung begegnen.

Die Lebensdauer cyanidischer Kupferbäder kann sich auf mehrere Jahre erstrecken, wenn die Lösungen gut gehalten und nicht durch Verwendung ungeeigneter oder unrichtiger Chemikalien verdorben werden. Mit der Zeit nehmen alle Bäder dieser Art durch die Umsetzung des Alkalicyanids in Cyanwasserstoff, Alkalihydroxyd und -carbonat an spezifischem Gewicht zu, wodurch dieses schließlich so hoch wird, daß die Bäder nicht mehr gebrauchsfähig sind und durch neue Elektrolyte ersetzt werden müssen.

Über die Möglichkeit der Entfernung von Soda und Pottasche aus cyanidischen Bädern bringt ein Abschnitt des Kapitels „Allgemeine Richtlinien für galvanische Bäder“ Näheres¹⁾.

Über Bleiverunreinigungen in cyanidischen Kupferbädern berichtete V. MATTACOTTI²⁾.

¹⁾ Siehe S. 236.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 259/64.

C. Die praktische Verkupferung von Zink, Aluminium und rostfreiem Stahl.

1. Die Verkupferung des Zinks.

Auf Zink und Zinkspritzguß dienen Kupferniederschläge in weitaus den meisten Fällen als Zwischenschicht für eine nachfolgende Vernicklung oder Verchromung.

Über die Frage, ob Messing oder Kupfer als Zwischenschicht insbesondere für die Vernicklung von Zinkspritzguß geeigneter ist, gehen die Ansichten zum Teil auseinander. Während auf der einen Seite Messingniederschlägen wegen ihrer hellen Farbe der Vorzug gegeben wird, lobt man auf der anderen Seite die einfache Kontrolle des cyanidischen Kupferbades. In Fällen, wo allerdings eine ausgesprochene Überlegenheit des Messingbades praktisch festgestellt wurde¹⁾, scheint der beobachtete Unterschied weniger durch die Natur der Metallabscheidung als durch die Zusammensetzung der Bäder, insbesondere durch den verschiedenen Gehalt an freiem Cyanid verursacht zu sein. Für die Anwendung von Messingbädern spricht die Tatsache, daß man selbst bei Einhängenzeiten von 30 Minuten noch glänzende Überzüge erhalten kann, was bei Kupferbädern nicht möglich ist.

Trotzdem wird Walzzink, Zinkspritzguß und gewöhnlicher Zinkguß vor dem Vernickeln und Verchromen vorwiegend unterkupfert und seltener untermessingt, obwohl es bei Zink natürlich erscheinen würde, einen Messingüberzug vorzusehen, der auch Zink enthält und deshalb dem Grundmetall verwandter ist.

Von Interesse ist die Beobachtung W. F. CASTELLS²⁾, daß sich zwischem dem Grundmetall und der Kupferschicht Diffusionsvorgänge abspielen, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich von der Temperatur abhängt. Bei 105–232° verläuft die Diffusion sehr rasch, während bei normaler Temperatur nur sehr wenig Kupfer in das Zink eindringt. Wenn ein Niederschlag in der Außenatmosphäre versagt, so sind meistens Fehler in der Oberfläche der Schicht oder des Grundmetalls und nicht die Diffusion schuld.

Nähere Einzelheiten über die Praxis des Verkupferns von Zinkspritzguß bei nachfolgender Vernicklung bringt das Kapitel über die Vernicklung von Zinkspritzguß³⁾.

2. Die Verkupferung des Aluminiums.

Bekanntlich bildet sich auf Aluminium an der Luft oder im Wasser sofort ein hauchdünner Oxydfilm, welcher das Grundmetall an der Luft gegen weitere Korrosion schützt, andererseits aber auch bei der Galvanisierung als Trennschicht wirkt. Diese Trennschicht verursacht ein schlechtes Haften galvanischer Niederschläge und muß so entfernt werden, daß sie sich nicht sofort wieder neu bilden kann. Diese Entfernung geschieht am besten auf dem Umweg über einen festhaftenden Tauchniederschlag, welcher seinerseits eine brauchbare Grundlage für galvanische Niederschläge darstellt. Sehr zuverlässige Ergebnisse und festhaftende Niederschläge erzielt man auf Aluminium durch Erzeugung eines Tauchniederschlages aus Zink mit Hilfe der LPW–Ebal–Beize. Nach Behandlung in dieser Vorbeize kann man Aluminiumteile ohne Schwierigkeit in jedem brauchbaren cyanidischen Bad verkupfern; der Niederschlag ist sehr fest mit dem Grundmetall verbunden. In einem praktischen Fall z. B. wurden Aluminiumstäbe nach diesem Verfahren verkupfert und in Messinghülsen mit Lötzinn eingelötet. Diese Verbindungen waren 3 Jahre lang einer wechselnden thermischen Behandlung ausgesetzt, wobei die Temperatur bei wechselnder Strombelastung bis zu 650 A zwischen 20 und 100° lag. Während

¹⁾ A. BRAUN: Oberflächentechn. 12 (1935) S. 39/42.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 427/40.

³⁾ Siehe S. 453.

dieser Zeit ist der Übergangswiderstand der Verbindungsstellen unverändert niedrig geblieben. Damit konnte nachgewiesen werden, daß die Verkupferung von Aluminiumstäben nach diesem Verfahren eine auch in elektrischer Beziehung einwandfreie metallische Verbindung mit dem Grundmetall gewährleistet. Eine ähnliche Verbindung dürfte sich schwerlich herstellen lassen, wenn man nach der Vorschrift einzelner patentierter Verfahren vor der Galvanisierung eine anodische Oxydierung der Oberfläche durchführt. Einen ausgezeichneten Haftgrund erhält man auch, wenn die entfetteten Aluminiumteile etwa 20 Sekunden in einem Spezial-Glanz-zinkbad vorverzinkt werden.

Für den Schutzwert galvanischer Überzüge auf Aluminium gelten die bereits im Kapitel über Aluminiumvernicklung gemachten Angaben¹⁾.

Weitere Angaben über die Galvanisierung in cyanidischen Bädern bringt die Arbeit von H. K. WORK²⁾.

Zur direkten Verkupferung des Aluminiums empfahl die Aluminium-Gesellschaft in Neuhausen ein Bad folgender Zusammensetzung:

Kupfervitriol	100 g/l
Salpetersäure 36° Bé .	80 g/l.

Bei einer Stromdichte von 1 A/dm² und bei 5 cm Elektrodenentfernung beträgt die Spannung dieses Bades ca. 4 V.

DELVAL verwendete ein Kupferbad, bestehend aus:

Kupfervitriol	20 g/l
Natriumpyrophosphat	85 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l.

3. Die Verkupferung von rostfreiem Stahl.

Da sich bei nichtrostendem Stahl ähnlich wie bei Aluminium eine „selbstheilende“ Oxydschicht bildet, ist die Verkupferung dieser Stähle ähnlich wie die Vernicklung nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen möglich. Der Oxydüberzug wirkt als Trennschicht und verhindert das Festhaften des Niederschlages. H. T. SHIRLEY³⁾ empfiehlt nachfolgende Methode: Der zu verkupfernde Teil wird wiederholt in Säure kathodisch behandelt und dann kurze Zeit verkupfert, bis er von einer gleichförmigen Kupferschicht bedeckt ist. Die Praxis ergab, daß eine dreibis viermalige Wiederholung dieser Behandlungsweise ausreicht, um die Oberfläche mit Kupfer zu bedecken; auf dieser Schicht kann man dann in üblicher Weise auch starke Niederschläge zur Abscheidung bringen.

Das Säurebad SHIRLEYS besteht aus einer Lösung von 300 g/l Schwefelsäure. In dieser Lösung wird bei Zimmertemperatur mit einer Stromdichte von 3 A/dm² 3 Minuten lang kathodisch behandelt, wonach man den Teil rasch und ohne Spülen in das Kupferbad einbringt. Das Kupferbad enthält 220 g/l Kupfervitriol und 50 g/l Schwefelsäure. In diesem Bade wird bei einer Temperatur von 100° und einer Stromdichte von 3 A/dm² 12–20 Sekunden verkupfert. Hiernach wird der Warenteil gespült und ein zweites Mal in das Säurebad eingetragen, wonach sich die Behandlung in diesem Bad und im Kupferbade wiederholt. Dieser Zyklus wird, wie bereits erwähnt, solange fortgesetzt, bis die gesamte Oberfläche vom Kupfer bedeckt ist. Hierauf wird wie üblich weiter galvanisiert.

Wesentlich ist bei diesem Verfahren die Stromdichte. Wenn man z. B. mit 6 A/dm² verkupfert, ist die Haftfestigkeit des Kupfers auf dem Grundmetall unzu-

¹⁾ Siehe S. 524.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 60 (1931) S. 117/22.

³⁾ Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 394; J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 47/8.

reichend, weil die ganze Oberfläche bereits während der ersten 15 Sekunden mit Kupfer bedeckt wird. Ebenso hat sich eine Stromdichte von $1,5 \text{ A/dm}^2$ im Kupferbad als ungenügend erwiesen.

Auch D. Wood¹⁾ hat sich mit der Frage der festhaftenden Verkupferung von rostfreiem Stahl beschäftigt.

Das A. P. 2133255 (v. 11. 10. 1938) von P. A. E. ARMSTRONG (Erfinder R. ROGERS) empfiehlt für die Verkupferung von Chromnickelstahl folgendes Verfahren: Der zu verkupfernde Teil (z. B. ein Chromnickelstahl mit 18% Cr und 8% Ni) wird in einer sechsfachnormalen Salzsäurelösung so lange anodisch behandelt, bis nach dem Abbürsten eine saubere kristalline Oberfläche zu sehen ist. Hierauf wird gründlich gespült, gebürstet und nochmals in der Salzsäure 30 Sekunden lang anodisch behandelt. Ohne Spülung wird dann direkt aus der Beize in das Kupferbad eingetaucht und verkupfert. Das Bad wird durch Auflösung von 37 g/l Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) in sechsfachnormaler Salzsäure angesetzt. Es wird mit etwa $1,4 \text{ A/dm}^2$ Stromdichte gearbeitet. Der nach diesem Verfahren erzielbare Niederschlag soll fest auf dem Grundmetall haften.

Weitere Angaben über die Verkupferung von rostbeständigem Stahl machte G. Buss¹⁾.

VIII. Anoden in Kupferbädern.

1. Die drei Anodenarten.

Kupferanoden werden heutzutage meist so rein geliefert, daß sie Verunreinigungen selten in einer Menge enthalten, die für galvanische Zwecke nachteilig ist. Man unterscheidet gegossene, elektrolytische und gewalzte Kupferanoden. Alle drei Anodenarten bestehen letzten Endes aus Elektrolytkupfer. Da ihr Reinheitsgrad demnach gleich ist, werden Unterschiede im Verhalten nur durch ihre unterschiedliche Feinstruktur verursacht sein.

a) Die gegossenen Anoden werden durch Schmelzen und Gießen von Elektrolytkupfer hergestellt. Nach allgemeiner Ansicht befriedigen sie von den drei Anodenarten in sauren Bädern am wenigsten, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Beim Gießen besteht die Möglichkeit der Bildung von Kupferoxydul.
2. Die Kristalle sind im gegossenen Kupfer verhältnismäßig groß.
3. Beim langsamen Abkühlen besteht die Möglichkeit, daß sich die Verunreinigungen und das Kupferoxydul zwischen die Kristalle einlagern. Diese Zwischensubstanz besitzt eine leichtere Löslichkeit und bewirkt, daß sich das Kupfer um die Kristalle herum auflöst, wodurch letztere den Zusammenhalt mit der Anode verlieren und in den Anodenschlamm eingehen.

b) Die Elektrolytkupferanoden werden direkt bei der Kupferraffination gewonnen und keiner weiteren Nachbehandlung unterworfen. Hinsichtlich ihres Verhaltens liegen sie zwischen gewalzten und gegossenen Anoden in der Mitte. Die Erfahrung hat gelehrt, daß Elektrolytanoden mit großen Warzen häufig die Bildung spröder KupfERNiederschläge verursachen, doch gibt das Aussehen des Elektrolytkupfers keinen sicheren Hinweis auf die Qualität. Auch reines und gut kristallisiertes Elektrolytkupfer kann erhebliche Warzenbildung auf seiner Oberfläche zeigen, wenn es mit zu hohen Stromdichten abgeschieden wurde.

c) Die Walzanoden werden durch Wiedererhitzen und Walzen von gegossenen Kupferbarren erzeugt. Sie eignen sich für cyanidische und saure Kupferbäder am besten und werden auch am meisten verwendet. Durch das Erwärmen und Walzen

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 330/1.

²⁾ Mitt. Forsch. Inst. Schwäb. Gmünd. 12 (1938/9) S. 83/91.

wird eine feinere Kristallstruktur erzeugt und eine gleichmäßige Löslichkeit bewirkt. Auch die im Handel vorkommenden Kupferbleche können, wenn der Lieferer deren Reinheit garantiert, in Ermangelung eines besser geeigneten Materials als Anoden verwendet werden; sie sind aber vorher auszuglühen und in Salpetersäure zu brennen, damit die Walzhaut entfernt wird.

2. Das Verhalten der Kupferanoden.

Wenn man die anodische Stromdichte in cyanidischen Kupferbädern allmählich erhöht, wird man schließlich einen Punkt erreichen, wo die Anode aufhört, zufriedenstellend zu arbeiten. Bei dieser anodischen „Grenzstromdichte“ bedeckt sich das Anodenmetall mit einem stärkeren unlöslichen Film unter gleichzeitigem Anstieg der Spannung. Ähnliches kann man auch in sauren Kupferbädern beobachten, obwohl die Grenzstromdichte hier höher liegt als in alkalischen Bädern. Dieser Unterschied ist auf den komplizierteren Verlauf der anodischen Auflösung in alkalischen Bädern zurückzuführen.

Bei der anodischen Auflösung des Kupfers spielen sich lediglich elektrochemische Vorgänge ab, wie bereits auf S. 639 erläutert wurde. In cyanidischen Bädern hingegen treten zu der elektrochemischen Metallauflösung ($\text{Cu} + \oplus \rightarrow \text{Cu}^+$) noch zwei chemische Reaktionen:

1. $\text{Cu}^+ + \text{CN}^- = \text{CuCN}$
2. $\text{CuCN} + 2 \text{KCN} = \text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$,

d. h. die Bildung des unlöslichen einfachen Cyanmetallsalzes in erster Stufe und die Auflösung dieses Salzes in überschüssigem Cyankalium in zweiter Stufe. Beim Überschreiten der Grenzstromdichte wird die Metallsalzbildung an der Anode durch Sauerstoffentwicklung verdrängt. Die Sauerstoffentwicklung infolge anodischer Polarisierung beginnt bei alkalischen Bädern viel eher. Zur Beseitigung der anodischen Polarisierung bieten sich nach A. K. GRAHAM¹⁾ folgende Wege:

1. Senkung der anodischen Stromdichte durch Vergrößerung der Anodenfläche.
2. Erhöhung der Temperatur, wonach die Reaktionen nach den Gleichungen (2) rascher verlaufen. (Nicht über 30° gehen, weil sich sonst das Cyankalium zu rasch zersetzt!)
3. Erhöhung des Cyankaliumgehaltes (doch nicht über $\frac{3}{4}$ des Kupfergehaltes, weil sonst die kathodische Stromausbeute zu klein wird, d. h. es scheidet sich bei gleicher Amperezahl zu wenig Kupfer ab).
4. Senkung der pH -Zahl, falls diese über 12,8 liegt, weil die Anoden oberhalb dieses Wertes praktisch kaum in Lösung gehen.
5. Entfernung von Eisenverunreinigungen.
6. Kontrolle des Carbonatgehaltes.
7. Mitverwendung unlöslicher Anoden.
8. Badbewegung.

Nach F. FOERSTER²⁾ geht das Kupfer in sauren Bädern hauptsächlich in zweiwertiger Form anodisch in Lösung, doch bilden sich dabei auch einwertige Kupferionen, worauf das Auftreten von Kupferpulver auf den Anoden, besonders bei hoher Temperatur, hindeutet. Nach einer gewissen Anreicherung teilt sich das freie Kupferpulver der Lösung mit.

Wenn man in ammoniakalischen Kupfersulfatbädern Anoden ohne Strom hängen läßt, so bildet sich Kupferoxydul und der Niederschlag wird schwammig; nach Zugabe von Ammonsulfat jedoch soll ein solches Bad wieder zufriedenstellend arbeiten.

Die Anodenfläche in cyanidischen Kupferbädern soll möglichst groß sein und keinesfalls kleiner als die im Bade hängende Warenfläche. Aus den im Abschnitt

¹⁾ Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 251/2.

— ²⁾ Elektrochemie (SV.) S. 507.

„Die Elektrochemie des Kupfers“¹⁾ erwähnten Gründen können Anoden auch während der Ruhepausen im Bade verbleiben. Sehr wichtig ist es, das Verhalten (Aussehen) der Anoden im Bade während des Arbeitens zu beobachten: Wenn sich die Anoden mit einem dichten grünen Schlamm belegen, so ist das ein Anzeichen dafür, daß die Anodenfläche für die angewandte Stromdichte zu klein ist, oder daß die anodische Stromdichte zu hoch ist. In solchen Fällen vergrößere man die Anodenfläche und beseitige den Schlamm von den Anoden, indem man ihn nach Feierabend mit einer Bürste in das Bad hineinbürstet; geringe Mengen dieses Schlammes werden sich immer bilden. Oft entsteht unter dem grünen Schlamm von basischem Cyankupfer ein kakaobrauner Anodenbelag in Form eines Häutchens. Es handelt sich hier um Paracyan, welches sich durch Polymerisation der Blausäure bildet. Dieses Produkt muß durch kräftiges Kratzen mit einer Metallbürste oder durch Abbeizen entfernt werden, weil es den Stromdurchgang hemmt. Die Bildung von Paracyan deutet an, daß die Anoden passiv geworden sind. Wenn der Belag auf der Anode fast weiß ist und rasch stärker wird, so fehlt es dem Bade an Cyankalium. Das Schwarzwerden der Kupferanoden ist dann zu beobachten, wenn das Metall Spuren von Silber enthält.

3. Unlösliche Anoden in Kupferbädern.

Als unlösliche Anoden kommen für saure Bäder Hartbleianoden in Frage, während für cyanidische Bäder Eisenanoden am besten geeignet sind.

Versuche haben ergeben, daß Eisenanoden in cyanidischen Kupferbädern nicht angegriffen werden, wenn der p_H -Wert des Elektrolyten über 13,0 und die anodische Stromdichte unter $0,4 \text{ A/dm}^2$ liegt. Bei einer Stromdichte von 1 A/dm^2 ist der anodische Angriff des Eisens auch bei einem p_H -Wert von 13,0 bereits beträchtlich. Thermisilid und Armcoeisen verhalten sich in dieser Hinsicht ebenso wie gewöhnliches Eisen.

Wenn man in sauren Bädern mit unlöslichen Anoden arbeitet, so wird man die an der Anode gebildete Schwefelsäure durch regelmäßige Zusätze von basischem Kupfercarbonat abstumpfen, wodurch gleichzeitig das herausgearbeitete Metall des Bades wieder ergänzt wird. Im wesentlichen gilt auch hier das, was bei der Besprechung des Vernickelns mit unlöslichen Anoden gesagt wurde, nur mit dem Unterschied, daß das Kupferbad gegen einen Säureüberschuß sehr viel weniger empfindlich ist.

Wenn man in cyanidischen Kupferbädern mit unlöslichen Anoden arbeitet, so wird man zweckmäßigerweise nach folgender Arbeitsvorschrift verfahren:

1. Es dürfen nicht gleichzeitig Eisenanoden und Kupferanoden im Bade hängen.
2. Bei Verwendung von Eisenanoden arbeitet man mit der gleichen Stromdichte wie sonst; die Spannung wird hierbei etwas höher liegen.
3. Während der Arbeitszeit ist das Amperemeter in gewissen Zeitabständen zu beobachten, damit man nach Feierabend ausrechnen kann, wieviel Amperestunden während des Tages durch das Bad gegangen sind.
4. Für je 100 Amperestunden setzt man 115 g Cyankupfer und 45 g Kupferoxydul²⁾ zu, welche man vorher in einem 20-Liter-Topf in einem Teil des herausgeschöpften Bades aufgelöst hat.

¹⁾ Siehe S. 643.

²⁾ Die Zugabe von Kupferoxydul hat den Zweck, das bei der Elektrolyse entstehende freie Cyanid abzubinden. Praktische Erfahrungen haben gelehrt, daß für jedes Gramm abgeschiedenes Kupfer etwa $0,4 \text{ g/l}$ Cyankalium gebildet werden. Dieses entspricht nicht genau der äquivalenten Menge, da sich bei der elektrolytischen Zersetzung von Cyankupferkalium theoretisch für jedes Gramm Kupfer 1 g Cyankalium bilden müßte. Es wird also über die Hälfte der theoretischen Cyankaliummenge an der Anode zerstört oder durch chemische Mitauflösung der Anoden verbraucht.

5. Das Bad muß in Abständen von 7–14 Tagen analysiert und der Gehalt an Kupfer und freiem Cyanid richtiggestellt werden.

IX. Verkupferung ohne Strom.

Oft ist es wünschenswert, Metallteile auf eine besonders billige Weise zu ver-
kupfern; der Niederschlag kann hauchdünn sein, braucht auf Haltbarkeit keinen
Anspruch zu erheben und soll dem Artikel lediglich das Aussehen von Kupfer ver-
leihen. Für solche Gegenstände ist die Verkupferung mit Strom zu teuer und die
Eintauchverkupferung ohne Strom das Gegebene.

1. Die Eintauchverkupferung von Eisen und Stahl.

Man verfährt in der Weise, daß die gereinigten, oxydfreien und entfetteten
Teile in eine der nachfolgenden Lösungen bei Zimmertemperatur getaucht werden:

a)	Kupfervitriol	10 g/l
	Schwefelsäure konz. .	10 g/l
b) nach A. K. GRAHAM	Kupfervitriol	7,5 g/l
	Schwefelsäure konz. .	3,8 g/l
c)	Kupfervitriol	5 g/l
	Schwefelsäure konz. .	1 g/l
	Glycolsäure	10 g/l
	oder Citronensäure	8 g/l.

Nach Bildung des Kupferniederschlages auf dem Warenteil ist dieser zu spülen
und zu trocknen. Auf Grund praktischer Erfahrungen soll die Eintauchverkupferung
besser ausfallen, wenn man dem Bade Salzsäure, Eisenvitriol und Zinkvitriol zu-
setzt.

Auf jeden Fall darf man die Teile nur ganz kurz eintauchen und im Bade schütteln;
anschließend muß man sofort mit reinem Wasser öfter nachwaschen und trocknen.
Würde man zur Erzielung einer stärkeren Kupferschicht zu lange oder zu oft ein-
tauchen, so erhielte man nichthaftende Niederschläge, die sich leicht wieder weg-
wischen lassen.

Auf dem Wege der Eintauchverkupferung wird Eisen- und Stahldraht in großen
Mengen verкупfert. Ganz kleine Massenartikel, wie Stahlschreibfedern, Nadeln,
Nägel usw. werden tauchverкупfert, indem man sie längere Zeit mit Sand, Säge-
spänen oder Kleie, welche mit einer der genannten um das Drei- bis Vierfache ver-
dünnten Kupferlösungen befeuchtet sind, in einer hölzernen Drehtrommel trommelt.

2. Die Eintauchverkupferung von Zink.

Kleine Zinkteile, wie Zinkknöpfe und ähnliche Massenartikel, für die eine Ver-
kupferung mit Strom zu teuer ist, kann man durch Eintauchen in nachfolgende
Lösung bei Zimmertemperatur verкупfern:

Kupfervitriol	0,5 kg
Salmiakgeist	1 kg
Wasser	2–3 l.

Die vorher gereinigten Zinkteile werden in nicht zu großer Menge in ein Stein-
zeugsieb gebracht, durch kurzes und schüttelndes Eintauchen in die Lösung ver-
купfert und dann sofort abgewaschen.

Die gleiche Lösung dient auch zur Anstrichverkupferung großer Zinkflächen,
wie Zinkbedachungen, Bauornamente aus Zink u. dgl. Die Zinkfläche muß erst mit

Sand und Wasser abgespült, gereinigt und abgewaschen werden; dann wird die Kupferlösung auf die noch nasse Zinkfläche mit einem großen Pinsel (Maurerpinsel oder Schwamm) rasch aufgetragen, sofort mit reinem Wasser abgespült, gleichzeitig mit einem zweitem Schwamm abgewaschen und dann getrocknet.

LANGBEIN verwendete nachfolgende abgeänderte Vorschrift von LÜDERSDORFF: Man erwärmt 10 Liter Wasser auf etwa 60°, fügt 1 kg pulverisierten Weinstein und 300 g Kupfercarbonat zu, hält die Lösung auf der angegebenen Temperatur, bis die von der Zersetzung des kohlensauren Kupfersalzes herrührende Gasentwicklung aufhört, und fügt reine Schlammkreide in kleinen Portionen und unter ständigem Umrühren solange zu, bis sich auf weiteren Zusatz derselben kein Aufbrausen mehr zeigt. Von dem ausgeschiedenen weinsäuren Kalium filtert man die Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag aus, so daß das Filtrat einschließlich Waschwasser 10–12 Liter mißt. Im Filtrat löst man 50 g Ätznatron und 30 g Cyankalium auf. Am besten arbeitet das Bad mit Aluminiumkontakt. Zink läßt sich bereits durch Eintauchen darin verkupfern.

Im übrigen ist jedes cyanidische Kupferbad, welches genügend freies Cyanid und etwas Ätznatron enthält, als Kontaktverkupferungsbad anwendbar. Als Kontaktmetall eignet sich Aluminium auch deshalb besser als Zink, weil das in Lösung gehende Zink die Kontaktlösung in kurzer Zeit in ein Messingbad umwandeln würde, was durch Aluminium nicht geschieht. Cyanidische Kontaktkupferbäder müssen stets auf 90° erwärmt werden, weil die Polarisationserscheinungen erst bei dieser hohen Temperatur aufhören, so daß dann bei der geringen elektromotorischen Kraft, die durch das Aluminium als Kontaktmetall verursacht wird, eine Kupferfällung erfolgen kann.

WEIL empfiehlt zur Kontaktverkupferung folgendes Bad:

Kaliumnatriumtartrat	150 g/l
Kupfervitriol	30 g/l
Ätznatron 60proz. . .	80 g/l.

Das Ätznatron hat die Aufgabe, das in Wasser unlösliche weinsäure Kupfer in Lösung zu halten. Eine Eigentümlichkeit des Bades ist seine gleichzeitige dekapierende Wirkung auf Eisen; alkalische organische Lösungen bewirken oft eine Ablösung des Eisenoxys, ohne das metallische Eisen selbst anzugreifen. Nach WEIL läßt sich die Verkupferung in diesem Bade auf dreierlei Weise ausführen:

a) Man bringt die zu verkupfernden Eisenteile an Zinkdrähte gebunden oder in Berührung mit Zinkstreifen in das Bad: die Verkupferung erfolgt dann durch Kontakt.

b) Man bringt poröse Tonzellen in das die Ware enthaltende Bad und füllt die Zellen mit Natronlauge, in welche man Zinkplatten, die mit der Ware in leitende Verbindung gebracht sind, eintauchen läßt. In diesem Fall bildet die Anordnung ein Element, bei dem durch die Auflösung des Zinks in der Natronlauge Strom erzeugt wird, wodurch sich das Kupfer abscheidet. Die Natronlauge wird, so bald sie mit Zink gesättigt ist, unwirksam und kann nach WEILS Vorschlag durch Zugabe von Schwefelnatrium, welches das gelöste Zink als Schwefelzink abscheidet, regeneriert werden.

c) Man arbeitet in dem Bad unter Verwendung von Strom, wobei natürlich auch Kupferanoden vorgesehen werden müssen. Je nach dem angewendeten Verfahren vollzieht sich die Verkupferung in kürzerer oder längerer Zeit.

Nach diesen Kontaktverfahren werden Kleinteile, wie Schreibfedern, gewöhnliche Federn, Nadeln, Ösen u. dgl. aus Eisen und Stahl in der Weise verkupfert, daß man die Lösung durch Sägespäne aufsaugen läßt und die Teile mit den durchfeuchteten heißen Spänen unter Zugabe von Aluminiumspänen oder -drähten in hölzernen Fässern rollt. Für dieses Rollverfahren wird meistens das eingangs erwähnte Kupfervitriolbad in Anwendung gebracht.

3. Die Tauch- und Sudverkupferung von Aluminium.

Ähnlich wie Zink kann auch Aluminium in cyanidischen Kupferlösungen tauchverkupfert werden. Die LPW-Tauchverkupferungslösung ist auf dieser Grundlage aufgebaut und eignet sich für Zink und Aluminium in gleicher Weise. Ein Versuch ergab, daß mit 1 Liter dieser Lösung etwa 15 m² Warenfläche vercupfert werden können, was einer ungefähren Auflage von 1,5 g Kupfer pro m² Fläche entspricht.

Das DRP. 416422 (G. Götz, München) v. 16. 5. 1924 empfiehlt Aluminium in der Weise zu vercupfern, daß der Teil erst in kochende Kupfernitratlösung und dann in kochende konzentrierte Kupfersulfatlösung getaucht wird.

X. Kupferlegierungen.

(Mit Ausnahme von Messing und Tombak.)

1. Kupfer-Cadmium-Zink-Legierungen.

R. C. ERNST und C. A. MANN¹⁾ schieden die drei Metalle Kupfer, Zink und Cadmium aus wässrigen Lösungen ihrer cyankalischen Komplexsalze gleichzeitig ab, wobei der Einfluß der nachfolgenden Arbeitsbedingungen studiert wurde: Cyankaliumgehalt, Natriumbisulfithalt, Stromdichte, Temperatur und Verdünnung. Das Bad, mit welchem die endgültigen Versuche bei 25° mit einer Stromdichte von 0,3 A/dm² ausgeführt wurden, enthielt:

		Kupfer	Cadmium	Zink	Zusammen
Metall	g/l	28,50	2,00	20,10	
= Metallecyanid.	„	40,01	2,94	36,15	
Theor. erford. Cyankalium . .	„	58,30	2,34	72,20	132,84
Gesamtcyankaliumzusatz . .	„				138,00
Cyankaliumüberschuß	„				5,16

Das Bad gab einen Niederschlag, welcher 62,55% Kupfer, 20,63% Cadmium und 16,72% Zink enthielt.

Außerdem wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Steigende Gehalte an Cyankalium ergeben eine bessere Anodenlöslichkeit, doch verliert der Niederschlag gleichzeitig seine Messingfarbe und wird grau. Seine Zusammensetzung zeigt einen erhöhten Gehalt an Cadmium und Zink und einen rasch sich vermindern den Gehalt an Kupfer. Die Struktur ist glatt und feinkristallin.

b) Zusätze von Aluminiumhydroxyd ergeben einen steigenden Prozentgehalt an Zink und Cadmium im Niederschlag und eine Abnahme des Kupfergehaltes. Der Niederschlag ist in der Farbe weniger gelb, weniger glatt und zeigt größere Kristalle. Die Anodenlöslichkeit nimmt ab.

c) die Elektrolyse bei verschiedenen Temperaturen zeigte, daß der Prozentgehalt an Kupfer im Niederschlag mit der Temperatur abnimmt und der Prozentgehalt an Cadmium zunimmt, während der Prozentgehalt an Zink annähernd gleichbleibt.

d) Mit zunehmender Verdünnung steigt der Gehalt an Kupfer und Zink im Niederschlag an, während der Cadmiumgehalt rasch absinkt.

e) Zugaben von Natriumbisulfid erhöhen den Kupfergehalt im Niederschlag, während der Zinkgehalt wenig verringert und der Cadmiumgehalt stark verringert wird.

f) Steigende Stromdichte ergibt ein Ansteigen des Gehaltes an Cadmium und Zink und ein Absinken des Gehaltes an Kupfer im Niederschlag.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 61 (1932) S. 363/95.

2. Kupfer-Zinn-Legierungen (Bronze-Niederschläge).

Obwohl Bronzeniederschläge in der Praxis wenig Verwendung finden, wurden dennoch vielfach Versuche angestellt, um eine wirkliche Bronze (nicht etwa nur bronzefarbige Messingniederschläge) elektrolytisch abzuscheiden. Die ersten Angaben über die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Zinn stammen von C. DE RUOLZ¹⁾ und von SALZÉDE; beide verwendeten Lösungen von Kupfer- und Zinnsalzen in Cyankalium. Aus alkalischen Zinnsalzlösungen, die komplexe Kupfersalze enthalten, ist Bronze ohne weiteres kathodisch abscheidbar, da die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle in solchen Lösungen nahezu zusammenfallen. Andererseits ist auch eine depolarisierende Wirkung des Kupfers zu erwarten, welche die Zinnabscheidung auch bei höheren Stromdichten ermöglicht, zumal es eine chemische Verbindung Cu_3Sn gibt, welche Kupfer und Zinn in festem Zustand zu lösen vermag.

Daß man nicht unbedingt zu so radikalen Komplexbildnern wie Cyankalium greifen muß, um die notwendigen Bedingungen für die gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Zinn zu schaffen, geht aus der Tatsache hervor, daß es WEIL und NEWTON gelang, diese Legierungen auch aus weinsäuren Lösungen abzuscheiden. R. KREMANN^{2) 3)} stellte fest, daß man zur Erzielung oxydulfreier Bronzeniederschläge (mit etwa 10% Zinn) den Alkaligehalt im Bade ziemlich hoch halten muß, wobei Passivität der Bronzeanoden eintritt und die Niederschläge nach und nach kupferärmer und zinnreicher werden. Das von R. KREMANN empfohlene Bad hat folgende Zusammensetzung:

Kupfersulfat	4,2 g/l
Zinnchlorid	8,6 g/l
Cyankalium	3,6 g/l
Ätznatron	1,5 g/l.

Nach B. E. CURRY⁴⁾ können Bronzebäder aus Gemischen der folgenden beiden Lösungen angesetzt werden:

a) Oxalsäure	5 g/l
Ammonoxalat	55 g/l
Kupfersulfat	15 g/l
b) Oxalsäure	5 g/l
Ammonoxalat	55 g/l
Zinn-(2)-oxalat	18 g/l.

Beide Lösungen werden miteinander vermischt. Je nachdem, ob der Anteil der Lösung a) bzw. b) größer ist, erhält man Bronzeniederschläge von verschiedener Farbe. Die Kathode oder das Bad muß hierbei bewegt werden, weil der Niederschlag sonst schwarz und unansehnlich wird.

W. D. TREADWELL und E. BECKH⁵⁾ prüften die Bäder von R. KREMANN und CURRY nach und wiesen auf ihre grundsätzlichen Mängel hin. Auf Grund der durchgeführten Nachprüfungen bewährten sich alkalisch-cyanidische Bäder nicht, während man mit alkalischen Oxalat-Cyanidbädern für rotstichige Bronzen und mit alkalischen Cyanid-Sulfidbädern für halbgänzende Bronzen gute Ergebnisse erzielte. Für das untersuchte Sulfidbad verwendeten die Autoren die nachfolgende Badzusammensetzung als Ausgangslösung:

¹⁾ Berzelius Jahresber. 23 (1844) S. 103/4.

²⁾ DRP. 267718 v. 7. 12. 1912.

³⁾ R. KREMANN, C. TH. SUCHY, J. LORBER u. R. MAAS: Mh. Chem. 35 (1914) S. 219/88.

⁴⁾ J. phys. Chem. 10 (1906) S. 515/20.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 21 (1915) S. 374/80.

Kupfersulfat	26 g/l
Cyankalium	52 g/l
Kaliumhydroxyd.	28 g/l
Schwefelnatrium	120 g/l
Arbeitstemperatur	38–39°.

Das DRP. 290090 von W. D. TREADWELL und E. BECKH v. 4. 12. 1913 empfiehlt Bronzeniederschläge wie folgt herzustellen: Zunächst setzt man zwei Lösungen an:

- | | |
|------------------------------|---------|
| a) Kupfervitriol | 50 g/l |
| Cyankalium | 104 g/l |
| Ätzkali | 70 g/l |
| b) Schwefelnatrium | 480 g/l |
| Kaliumzinnchlorid | 82 g/l. |

Beide Lösungen werden vermischt und ergeben das gebrauchsfertige Bad.

Als Anodenmaterial dient Bronze oder Kupfer; man arbeitet bei 40° mit einer Stromdichte von 1–5 A/dm². Bei Erzeugung dicker Überzüge wird der Zinngehalt von Zeit zu Zeit durch Zugabe von etwas Zinnsalz ergänzt; der Zinngehalt muß in größeren Zeitabständen ermittelt und richtiggestellt werden. Wenn man das Schwefelnatrium durch 37 g/l Kaliumoxalat ersetzt und im übrigen wie beschrieben verfährt, so erhält man eine trübe Lösung, die durch Zugabe von etwas Ätzkali geklärt und bei 40° unter Anwendung einer Stromdichte von 1–2 A/dm² als elektrolytisches Bad verwendet werden kann.

Verfasser hat für Bronzeniederschläge das sogenannte Übertragungsbad vorge schlagen, welches wie folgt angesetzt wird:

Natriumpyrophosphat	20 g/l
Natriumcitrat	20 g/l
Cyankalium 100%	6 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	2,5 V
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l	0,6 V
Stromdichte	0,25 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	3,5° Bé
Spez. Badwiderstand	4,8 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,028
Stromausbeute	47,5%
Niederschlagsstärke bei 78% Kupfer, 22% Zinn	0,00196 mm/h.

Die Lösung muß etwa 10 Stunden mit Strom durchgearbeitet werden, bis sie den richtigen Bronzeton ergibt. Als Anoden dienen gegossene Bronzeplatten aus einer dem gewünschten Bronzeton entsprechenden Legierung. Die Fläche der Anoden soll 1,5 mal so groß sein wie die Warenfläche. Will man einen gelblichen Ton des Niederschlages erzielen, so ist die Stromdichte zu erhöhen. Zugabe von 10 g/l Soda calc. vermindert den Badwiderstand und damit die erforderliche Badspannung, ohne die Arbeitsweise des Bades ungünstig zu beeinflussen. Die Lösung muß stets schwach gelblich bleiben: wird das Bad blau, so ist Cyankalium in kleinen Mengen so lange zuzusetzen, bis die gelbliche Färbung wieder erreicht ist.

Die im Fachschrifttum bis zum Jahre 1913 empfohlenen Lösungen zur elektrolytischen Abscheidung von Bronze faßte C. W. BENNETT¹⁾ in einer Tabelle zusammen, welche nachfolgend wiedergegeben ist.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 251/60.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kupfercarbonat	37,5										
Kupferphosphat		1)									
Kupfer-(2)-chlorid							20				
Kupfer-(1)-chlorid			1,5	15							
Cyankupfer					5						
Kupfersulfat						70		64	35	15	22
Zinnoxid	7,5				2						
Zinn-(2)-chlorid		1)	1,2	40			10				
Zinn-(4)-chlorid						8		9			
Zinn-(2)-oxalat										4,2	
Natriumstannat									2)		5,5
Kaliumcarbonat	15		100				100				
Cyankalium	203		10		40		10	128			
Natriumpyrophosphat		50									
Kaliumferrocyanid				30							
Natrumthiosulfat				40							
Kaliumhydroxyd						3)		3)			5
Rochellesalz									150		150
Natronkalk								80			
Ammoniumoxalat										55	
Oxalsäure										5	
Wasser	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

S. BAIER und D. J. MACNAUGHTAN⁴⁾ fanden, daß es möglich ist, Bronze-Niederschläge bis zu einer Stärke von 0,8 mm oder mehr aus alkalischen Bädern von Cyankupfernatrium und Natriumstannat abzuscheiden. Durch Änderung des Kupfer-Zinn-Verhältnisses im Bade kann man Bronzen verschiedener Zusammensetzung erhalten. Die Zinnmenge ist im Verhältnis zum Kupfer in der Lösung ungefähr 3,5 mal größer als im Niederschlag. Der Metallgehalt des Bades kann bei Verwendung von gegossenen Bronzeanoden konstant gehalten werden, wenn die Zusammensetzung der Anoden jener des Niederschlages ähnlich ist. Bei einer Stromdichte von 4,5 A/dm² erhält man eine Niederschlagsstärke von 63,5 µ/h. Heißwasserprüfungen an Blechproben zeigten, daß dünne Niederschläge von Bronze auf Eisen wesentlich weniger porig sind als Niederschläge gleicher Stärke aus Nickel. Bei einer Stärke von 7,62 µ und darüber haben sich Bronze-Niederschläge als porenfrei erwiesen. Die Niederschläge sind als Unterlage für eine nachfolgende Verchromung geeignet.

Die Prüfungen der Niederschläge an gebogenen Blechproben und an der Innenseite von Rohren haben ergeben, daß die Streukraft des Bades außerordentlich hoch ist. Sie erreicht etwa die Streufähigkeit eines alkalischen Zinnbades. Die Brinell-Härte beträgt ca. 220–340 kg/mm².

Die verwendeten Bäder enthielten 25 g/l Kupfer als Cyankupferkalium bzw. Cyankupfernatrium und 17 g/l Zinn als Natriumstannat bei Gegenwart von 15 g/l freiem Cyannatrium und 7,5 g/l Ätznatron. Es wurde bei einem p_H-Wert von 12,5–12,7 und bei einer Temperatur von 65° mit einer Stromdichte von 3,3 A/dm² gearbeitet. Es ergab sich, daß der Hundertsatz an Zinn im Bade höher liegt als im Niederschlag.

Das A. P. 1 970 548⁵⁾ empfiehlt ein Bronzebad, welches aus Cyankupferkalium, Natriumstannat und Ätznatron besteht. Der p_H-Wert soll zwischen 12,7 und 13,8 liegen.

¹⁾ Bis zur Sättigung.

— ²⁾ Hängt vom gewünschten Bronzeton ab.

³⁾ Eine kleine Menge.

— ⁴⁾ Metal Ind., Lond. 47 (1935) S. 543/6, 567/70.

⁵⁾ = F. P. 743 797 v. 8. 10. 1932, A. Prior. v. 19. 10. 1931; City Auto-Stamping Co.

Die elektrolytische Abscheidung von Kupfer-Zinn-Legierungen hat auch CH. BÉCHARD¹⁾ beschrieben. Es werden drei regelbare Anodenstromkreise für die drei verwendeten Anodenarten, Kupfer, Zinn und Kohle, vorgeschlagen, wodurch man die Badzusammensetzung konstant halten kann.

Legierungen dieser Art haben in letzter Zeit unter dem Namen „Speculum“ Eingang in die Praxis gefunden. Diese Legierung soll eine schöne silberweiße Farbe besitzen und wegen ihrer Korrosionsfestigkeit für Kraftwagenteile, Kühlanlagen und Tafelgeschirre an Stelle von Chrom verwendet werden können.

3. Kupfer-Zinn-Zink-Legierungen.

Das A. P. 2079842 v. 11. 5. 1937 von L. CINAMON beschreibt ein Bad zur elektrolytischen Abscheidung glänzender, weißer Kupfer-Zinn-Zink-Niederschläge. Das beschriebene Bad ist unter dem Namen „Spekwite“ in USA. im Handel. Die Patentschrift empfiehlt nachfolgende Salzzusammensetzung:

Cyankupfer	15–20%
Cyannatrium	30–40%
Natriumbisulfit	4–5 %
Zinkoxyd	12–16%
Zinksulfat	9–10%
Natriumstannat	9–12%
Trinatriumphosphat (monohydrat)	5–15%.

5. Messing und Tombak.

I. Eigenschaften des Messings.

1. Einleitung.

Unter der Bezeichnung Messing bzw. Tombak faßt man die handelsüblichen Kupfer-Zink-Legierungen zusammen. Bei einem Zinkgehalt bis zu 18% ist die Farbe noch rötlich; man bezeichnet diese Legierung als Tombak oder Rotguß. Legierungen mit einem Zinkgehalt bis 50% besitzen eine gelbliche Farbe und heißen Messing bzw. Gelbguß.

Zusätze von Zink machen das Kupfer, ähnlich wie Zusätze von Zinn, hart, fest und besser gießbar, wobei allerdings die härtende Wirkung des Zinns größer ist; andererseits ist Messing geschmeidiger und auch billiger als Bronze. Bei Gehalten über 45% Zink wird das Messing spröde.

Nach dem Zustandsschaubild der Kupfer-Zink-Legierungen unterscheidet man α -Messing und β -Messing. Ersteres enthält bis zu 37% Zink und bildet nur eine Art von Mischkristallen; letzteres enthält 37–55% Zink und ist aus zwei Arten von Mischkristallen zusammengesetzt. α -Messing ist bei Zimmertemperatur gut reckbar, während β -Messing nur bei Rotglut geschmiedet werden kann.

2. Physikalische Eigenschaften.

Da es sich beim Messing nicht um einen einheitlichen Stoff, sondern um eine Legierung handelt, deren Zusammensetzung nicht unerheblich schwankt, kann man auch für die physikalischen Eigenschaften nur ungefähre Werte nennen. Nachfolgende Angaben gelten für Messing mit 70% Kupfer und 30% Zink:

Spezifisches Gewicht	8,4
Schmelzpunkt	910–960°
Spez. Widerstand bei 20°	$0,063 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$
Wärmeleitfähigkeit bei 18°	0,26.

¹⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 196 (1933) S. 1480/2; 200 (1935) S. 1737/9.

3. Chemische Eigenschaften.

Gegen chemische Einwirkungen ist α -Messing verhältnismäßig beständig, während aus dem β -Messing das Zink durch Säuren und Alkalien leicht herausgelaugt wird. Bei längerer Behandlung in heißer verdünnter Schwefelsäure wird das Zink aus der Oberfläche des Messings herausgelöst, wodurch die Legierung eine rötliche Farbe annimmt. Diese Wirkung wird noch ausgesprochener, wenn man der Schwefelsäure etwas Kupfervitriol zusetzt, weil dann der Austausch des Zinks auf dem Kontaktwege noch hinzutritt. In cyanidischen Flüssigkeiten geht Messing allmählich unter Bildung von Cyankupferkalium und Cyanzinkkalium (bzw. unter Bildung der entsprechenden Natriumsalze) in Lösung.

II. Elektrochemie des Messings.

1. Theoretische Einleitung.

Eine kathodisch polarisierte Elektrode hat bekanntlich das Bestreben, sich mit allen in der Lösung enthaltenen Kationen ins Gleichgewicht zu setzen. Je negativer das Abscheidungspotential eines Kations ist, desto kleiner ist die zur Erzielung dieses Gleichgewichts abzuschheidende Menge, welche insbesondere bei sehr unedlen Kationen unwägbare klein ist. Trotzdem muß angenommen werden, daß ein gewisser Teil aller in der Lösung vorhandener Kationen abgeschieden wird, wofür mehrfach experimentelle Beweise erbracht wurden.

Im allgemeinen ist zur elektrolytischen Abscheidung eines Metalls mindestens sein Gleichgewichtspotential nötig. Nur bei Legierungsbildung an der Kathode (z. B. auch bei Amalgambildung) gelingt die Abscheidung auch unterhalb des Gleichgewichtspotentials, weil das unedlere Metall in der Legierung einen geringeren Lösungsdruck besitzt als in reinem Zustand.

Aus cyanidischen Messingbädern wird Zink bereits bei Potentialen zur Abscheidung gebracht, die weit positiver sind als das Eigenpotential des Zinks gegen das betreffende Bad. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß eine wirkliche Legierung der beiden Metalle Kupfer und Zink zur Abscheidung gelangt, in der die einzelnen Metalle einen wesentlich kleineren Lösungsdruck besitzen. Diese Legierungsbildung bei Zimmertemperatur ermöglicht erst die Erzeugung von Messingniederschlägen auf elektrolytischem Wege.

Auch eine Untersuchung mit Röntgenstrahlen ergab, daß sich bei der elektrolytischen Abscheidung tatsächlich eine Legierung bildet und nicht nur ein Gemisch von Kupfer und Zink.

Es ist nicht notwendig, aber üblich, daß die Lösung die Metalle in demselben Verhältnis enthält wie die Anode und der Niederschlag.

Das Verhältnis der einzelnen Metalle im Niederschlag kann bei gleicher Farbe ein ganz anderes sein als in gegossenem oder gewalztem Messing. Zum Beispiel wurde gefunden, daß ein elektrolytischer Niederschlag etwa 80% Kupfer enthalten muß, wenn er das Aussehen eines an Kupfer etwa 65proz. Messings besitzen soll.

2. Frühere Arbeiten.

Zum erstenmal hat wohl F. SPITZER¹⁾ die elektrolytische Abscheidung des Messings theoretisch und systematisch bearbeitet. Er fand, daß die Gleichgewichtspotentiale von Kupfer und Zink in komplexen Cyanidlösungen einander weit näher kommen als in einfachen Salzlösungen. Außerdem stellte er fest, daß die Abscheidungspotentiale des Kupfers aus Kaliumkupfercyanidlösungen infolge von Reaktionswiderständen mit der Stromdichte viel stärker als die des Zinks ansteigen,

¹⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 345/68.

wodurch die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle schon bei verhältnismäßig kleinen Stromdichten einander nahe kommen. Die Messingabscheidung erfolgt dann bei den gleichen Potentialen wie die Kupferabscheidung, d. h. die Abscheidung des Zinks wird etwas depolarisiert.

Die Arbeiten SPITZER¹⁾ wurden von A. HÖING¹⁾ fortgesetzt, welcher die folgenden Feststellungen machte:

1. Während die Kupferabscheidung aus Kaliumkupfercyanidlösungen, die mindestens 2KCN auf 1 CuCN, also vermutlich das Salz $K_2Cu(CN)_3$ enthalten, nach den Untersuchungen von F. SPITZER²⁾ eine sehr beträchtliche Polarisierung erfährt, spielt sie sich, wenigstens bei kleinen Stromdichten, fast reversibel in Lösungen des Salzes $KCu(CN)_2$ ab.
2. Setzt man dieser Lösung stetig wachsende Mengen KCN zu, so steigt die Polarisierung erheblich an, und zwar lange bevor alles CuCN als $K_2Cu(CN)_3$ vorhanden ist.
3. Auch die Gegenwart von $K_2Zn(CN)_4$ in $KCu(CN)_2$ -Lösungen bewirkt eine starke Polarisierung der Kupferabscheidung, wodurch es ganz wie in der Lösung von $K_2Cu(CN)_3$ und $K_2Zn(CN)_4$ zu einem Ansteigen der Abscheidungspotentiale des Kupfers bis nahe an die des Zinks und damit zu einer galvanischen Vermessung auch aus einer $Cu(CN)_2'$ -haltigen Lösung kommt.
4. Die Abscheidungspotentiale des Kupfers aus Cyanidlösungen können durch Stehenlassen bzw. Aufkochen der Lösung beträchtlich erhöht werden.

Die Arbeiten über die Elektrochemie der Messingabscheidung sind durch die Zusammenstellung C. W. BENNETTS³⁾ bis zum Jahre 1913 erfaßt. In Ergänzung dieser Zusammenfassung BENNETTS stellten A. L. FERGUSON und E. G. STURDEVANT⁴⁾ in einer ausführlichen Arbeit das Fachschrifttum auf dem Gebiet der elektrolitischen Abscheidung von Messing aus cyanidischen Lösungen bis zum Jahre 1920 zusammen. Auf Grund ihrer Übersicht kommen die Forscher zu den nachfolgenden Ergebnissen:

Steigender Prozentgehalt von Kupfer im Bade erhöht auch den Prozentgehalt des Kupfers im Niederschlag. Metallreiche Bäder arbeiten besser als verdünnte Lösungen. Ein Bad mit 35 g/l Metall ergab zufriedenstellende Niederschläge. Temperaturerhöhung verringert die kathodische Polarisierung und erhöht den Kupfergehalt im Niederschlag, während Steigerung der Stromdichte den Kupfergehalt im Niederschlag verringert.

Erhöhung des Gehaltes an freiem Cyanid verbessert die anodische Stromausbeute nicht, verringert aber die kathodische Stromausbeute. Zusätze von sauer reagierenden Stoffen erhöhen den Gehalt des Kupfers im Niederschlag, während Zusätze alkalischer Stoffe den Kupfergehalt verringern; neutrale Stoffe haben keinen Einfluß. Messing mit 62,3–85% Kupfer geht anodisch ohne weiteres in Lösung. Infolge der depolarisierenden Wirkung des Kupfers auf die Zinkabscheidung erhält man auch dann Messingüberzüge, wenn die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle nicht gleich sind. Elektrolytisch abgeschiedene Niederschläge, deren Kupfergehalt zwischen 37,6 und 82% liegt, zeigen im Bade fast dasselbe Potential, welches dem Kupfer näher liegt als dem Zink.

Versuche haben gezeigt, daß die Abscheidung von Messing auch aus Lösungen gelingt, welche viel Zinksulfat und wenig Kupfersulfat enthalten, sofern man eine hohe Stromdichte anwendet.

3. Neuere Feststellungen.

a) Das günstigste Verhältnis der Metalle im Elektrolyten. R. CARL⁵⁾ vertritt die Ansicht, daß für die Abscheidung von Messingniederschlägen möglichst gleich-

¹⁾ Z. Elektrochem. 22 (1916) S. 286/93. — ²⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 345/68.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 251/60.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 38 (1920) S. 167/207. — ⁵⁾ Z. Elektrochem. 31 (1925) S. 70/84.

bleibender Zusammensetzung und Farbe ein Verhältnis von Kupfer zu Zink wie 1:1 im Bade am günstigsten ist. Demgegenüber ergab die praktische Erfahrung in den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G., daß ein Verhältnis von Kupfer zu Zink wie 2:1 im Bade günstiger ist.

b) **Unedle Messinglegierungen.** Bekanntlich ist das normale Messing mit 70% Kupfer und 30% Zink edler als Eisen und vermag dieses gegen Rost nur dann zu schützen, wenn die Auflage genügend stark ist. Es interessierte deshalb die Frage, ob es durch Vermehrung des Zinkgehaltes im Niederschlag nicht möglich wäre, eine Legierung zu schaffen, die unedler als Eisen ist und dieses gegen Rost ähnlich wie Zink oder Cadmium schützt.

Zu diesem Zweck wurde das Potential verschiedener Messinglegierungen gegen Eisen in einer Kochsalzlösung gemessen, wobei sich folgendes ergab:

Geprüfte Messinglegierung	Potential der Legierung gegen Eisen in V	Lösungselektrode
Handelsmessing: 70% Kupfer, 30% Zink . .	+ 0,327	Eisen
Messing: 40% Kupfer, 60% Zink	+ 0,168	Eisen
Messing: 35% Kupfer, 65% Zink	+ 0,131	Eisen
Messing: 30% Kupfer, 70% Zink	— 0,364	Messing
Zink	— 0,405	Zink

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß eine Legierung von 70% Zink und 30% Kupfer unedler als Eisen ist und aus diesem Grunde Eisen gegen Rost schützen wird. Der Schmelzpunkt dieser Legierung liegt bei etwa 780°.

Ein Blick auf das Zustandsschaubild des Systems Kupfer-Zink lehrt, daß der an Zink 60proz. Legierung die Metallverbindung Cu_2Zn_3 entspricht, welche edler als Eisen ist. Die an Zink 70proz. Legierung jedoch ist bereits als eine feste Lösung von Zink in der genannten Metallverbindung aufzufassen, wodurch das Potential nach der negativen Seite verschoben wird.

Auf jeden Fall werden alle Legierungen mit weniger als 60% Zink edler sein als Eisen.

c) **Das elektrochemische Äquivalent des Messings.** Das elektrochemische Auflösungs- bzw. Abscheidungsäquivalent des Messings ist keine feststehende Größe, wie das entsprechende Äquivalent der chemisch einheitlichen Metalle, sondern muß in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des aufzulösenden oder abgeschiedenen Messings von Fall zu Fall berechnet werden.

Rechnungsbeispiel:

Eine Messinganode soll aus 82% Kupfer und 18% Zink bestehen. Um 100 g dieses Messings aufzulösen, wird unter Berücksichtigung der elektrochemischen Äquivalente für Kupfer (2,37) und für Zink (1,22) der nachfolgende Stromaufwand erforderlich sein:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Für Kupfer} & 82:2,37 & = 34,6 \text{ Ah} \\
 \text{Für Zink} & 18:1,22 & = 14,8 \text{ Ah} \\
 \hline
 \text{Für 100 g Messing} & & \underline{\underline{49,4 \text{ Ah}}}
 \end{array}$$

Hieraus berechnet sich das elektrochemische Abscheidungsäquivalent wie folgt:

$$\frac{100}{49,4} = 2,02 \text{ g/Ah.}$$

Dieses elektrochemische Äquivalent gilt natürlich nur für ein Metallverhältnis von 82:18. Wenn in dem gleichen Beispiel in 1 Ah nur 1,01 g Messing aufgelöst worden

wäre, so würde die praktische anodische Stromausbeute 50% betragen. Bei Messing kann man stets nur von mittleren Stromausbeuten für die beiden abgeschiedenen Metalle sprechen, da es keine Möglichkeit gibt, die Verteilung des angewendeten Stromes auf die beiden aufgelösten bzw. abgeschiedenen Metalle zu erfassen. Ähnliche Betrachtungen wie für die anodische Stromausbeute gelten natürlich auch für die Stromausbeute an der Kathode.

d) **Der Einfluß der Badzusammensetzung und der Arbeitsbedingungen auf die Stromausbeute und die Zusammensetzung von Messingniederschlägen.** Wie sich Badzusammensetzung und Arbeitsbedingungen auf die Zusammensetzung des Niederschlages auswirken, ist bisher noch nicht systematisch nachgeprüft worden. Ebenso sind Angaben über den Einfluß der genannten Faktoren auf die Stromausbeute im Fachschrifttum nur spärlich zu finden. Die nachfolgend angeführten Zusammenhänge und Tabellen sind unveröffentlichten Arbeiten des Laboratoriums der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. entnommen.

A. Der Einfluß auf die Stromausbeute.

1. Mit steigendem Ammoniumgehalt bleibt die Stromausbeute etwa gleich.
2. Mit steigendem Cyankaliumgehalt sinkt die Stromausbeute.
3. Mit steigender p_H -Zahl steigt die Stromausbeute.
4. Mit steigender Temperatur steigt die Stromausbeute.

B. Der Einfluß auf den Zinkgehalt im Niederschlag.

1. Mit steigendem Ammoniumgehalt steigt der Zinkgehalt bei allen Badkonzentrationen und Temperaturen.
2. Mit steigendem Cyankaliumgehalt sinkt der Zinkgehalt bei allen Badkonzentrationen und Temperaturen.
3. Mit steigender p_H -Zahl steigt der Zinkgehalt bei allen Badkonzentrationen und Temperaturen.
4. Mit steigender Temperatur sinkt der Zinkgehalt.

Nachfolgende Tabellen geben ein quantitatives Bild über die Größenordnung der beobachteten Wirkungen, welche naturgemäß auch von der übrigen Zusammensetzung des Bades abhängen.

Tabelle 1.

Einfluß des Chlorammongehaltes auf den Zinkgehalt von Niederschlägen aus einem Messingbad, welches 20 g/l Kupfer, 10 g/l Zink und 20 g/l freies Kaliumcyanid enthielt, und dessen p_H -Zahl bei 9,8 gehalten wurde.

Ammoniumchlorid g/l	% Zink im Niederschlag	
	20°	28°
0	13,7	10,0
2	25,2	19,2
4	31,9	28,5
8	35,6	29,5

Tabelle 2.

Einfluß der p_H -Zahl auf ein Messingbad, welches 20 g/l Kupfer, 10 g/l Zink, 20 g/l freies Kaliumcyanid und 8 g/l Chlorammon enthielt:

p_H -Zahl	% Zink im Niederschlag		Stromausbeute	
	20°	28°	20°	28°
9,3	33,2	24,4	62,6	68,4
9,5	30,6	29,5	64,5	73,4
9,8	38,4	30,4	71,9	74,1
10,1	46,8	37,9	74,3	76,6
10,4	44,4	33,3	77,5	80,2

Diese Tabelle zeigt gleichzeitig, daß der Zinkgehalt im Niederschlag mit steigender Temperatur sinkt, während die Stromausbeute mit steigender Temperatur ansteigt.

Tabelle 3.

Einfluß des freien Cyanidgehaltes auf die kathodische Stromausbeute eines Messingbades bei 9,5 p_H, welches 20 g/l Kupfer, 10 g/l Zink, 10 g/l freies Kaliumcyanid und 8 g/l Chlorammon enthält.

Kaliumcyanidzusatz g/l	Stromausbeute in %	
	20°	28°
0	83,6	86,3
5	79,2	80,0
10	73,4	77,9
15	61,6	65,9

Tabelle 4.

Einfluß des freien Cyanidgehaltes auf die anodische Stromausbeute eines Messingbades, welches 14 g/l Kupfer und 7 g/l Zink enthält, bei 30° und einer anodischen Stromdichte von 0,3 A/dm².

KCN frei g/l	anodische Stromausbeute in %
3	5
6	14
9	28
12	47

Tabelle 5.

Einfluß des freien Cyanidgehaltes auf die anodische Stromausbeute eines Messingbades, welches 20 g/l Kupfer und 10 g/l Zink enthält, bei 30° und einer anodischen Stromdichte von 0,3 A/dm².

KCN frei g/l	anodische Stromausbeute in %
5	20,5
10	53
15	87,5
20	89

Die Tabellen 4 und 5 zeigen, daß die anodische Stromausbeute in Messingbädern nicht nur durch den freien Cyanidgehalt, sondern auch durch den Metallgehalt (an welchen ja auch Cyanid gebunden ist) erheblich beeinflußt wird.

e) **Der Einfluß des Metallgehaltes im Bade auf die Rostschutzwirkung von Messingniederschlägen.** Praktische Versuche haben gezeigt, daß Messingniederschläge aus metallreicheren Bädern bei gleicher Schichtstärke des Überzuges besser gegen Rost schützen als Niederschläge aus metallärmeren Elektrolyten. Für die Versuche wurden zwei Bäder mit

- a) Kupfer 20 g/l
Zink 10 g/l
freiem Kaliumcyanid 20 g/l
- b) Kupfer 14 g/l
Zink 7 g/l
freiem Kaliumcyanid 10 g/l

benutzt. Die Analyse der Niederschläge ergab einen Zinkgehalt des Überzuges von 37% aus dem metallreicheren Bade gegen 32% Zink aus dem metallärmeren Bade. Möglicherweise ist in dieser Tatsache der Grund für den besseren Rostschutz zu suchen.

LANGBEINS Messingbad ist folgendermaßen zusammengesetzt:

Zinkvitriol, krist., rein	16 g/l
Natriumcarbonat, krist.	20 g/l
Natriumbisulfit, pulv.	12 g/l
Ammoniumcarbonat	15 g/l
Cyankalium 99%	30 g/l
Cuprocuprisulfit	9 g/l
Badspannung ($l = 10$ cm)	2,8 V
Stromdichte	0,3 A/dm ² .

Zur Bereitung des Bades löst man das Zinkvitriol in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, das kristallisierte, kohlensaure Natron in 0,4 Liter warmem Wasser und vermischt beide Lösungen. Nach vollständigem Absitzen des gebildeten Zinkcarbonats hebert man die überstehende klare Lösung bis auf einen möglichst geringen Rest ab und gießt sie weg. In $\frac{1}{2}$ Liter Wasser löst man das Natriumbisulfit, das Ammoniumcarbonat und das Cyankalium auf, trägt das Cuprocuprisulfit unter Umrühren ein und gießt dann den Niederschlag von Zinkcarbonat zu.

2. Neuere Badzusammensetzungen.

Die einfachste Methode zum Ansatz von Messingbädern besteht in der Auflösung von Cyankupfer und Cyanzink in überschüssigem Cyannatrium.

BLUM und HOGABOOM¹⁾ empfehlen nachfolgende Messingbadrezepte:

1. Cyankupfer	27 g/l
Cyanzink	9 g/l
Cyannatrium	54 g/l
Soda	30 g/l
2. Kupfer als Cyankomplexsalz . . .	19 g/l
Zink als Cyankomplexsalz	5 g/l
freies Cyannatrium	17 g/l
3. basisches Kupfercarbonat	33 g/l
Zinkcarbonat	10 g/l
Cyannatrium	90 g/l.

Du Pont de Nemours & Co., Wilmington empfehlen nachfolgende Badzusammensetzung:

Cyankupfer	30 g/l
Cyanzink	7,5 g/l
Cyannatrium	41 g/l
Soda calc.	15 g/l
Temperatur	24–32°
Kathodische Stromdichte	0,3–2,2 A/dm ²
Spannung im ruhenden Bade	3–5 V
Spannung in der Trommel oder Glocke	5–10 V
Zusammensetzung der Anoden 20% Zink, 80% Kupfer	
Verhältnis der Anodenfläche zur Warenfläche 2:1	

Für Trommelbäder verwendet man die doppelte Badkonzentration. Zusätze von 4 g/l Ammonchlorid verbessern die Farbe des Überzuges.

3. Zusätze für galvanische Messingbäder.

a) Ammoniak und Chlorammon. Die für Messingbäder gebräuchlichsten und am weitesten verbreiteten Zusätze sind Ammoniak und Chlorammon, welche fast

¹⁾ Principles of Electroplating (SV.).

allen Messingbädern der Praxis schon seit vielen Jahren zugesetzt werden. Die Hauptwirkung der Ammoniumionen liegt in der Richtung einer Vergleichmäßigung und Aufhellung des Farbtones; außerdem wird der optimale p_H -Wert durch Ammoniumionen in zweckmäßiger Weise gepuffert und die Stromausbeute erhöht.

L. C. PAN¹⁾ hat in einer ausführlichen Arbeit die Wirkung von Ammoniakzusätzen in Messingbädern studiert. Hiernach wird die Farbe von Messingniederschlägen durch 0,2–1,5 g/l NH_3 erheblich verbessert. Bei Abwesenheit von Ammoniak hängt die Zusammensetzung des Niederschlages sehr stark vom Metallverhältnis im Bade und von der Stromdichte ab; bei Gegenwart von Ammoniak jedoch wird die Zusammensetzung des Niederschlages beständiger und die Farbe gleichförmiger.

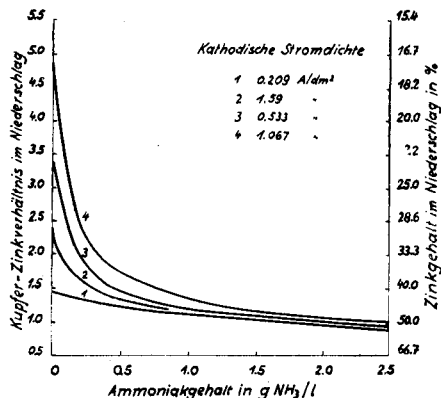


Abb. 433.

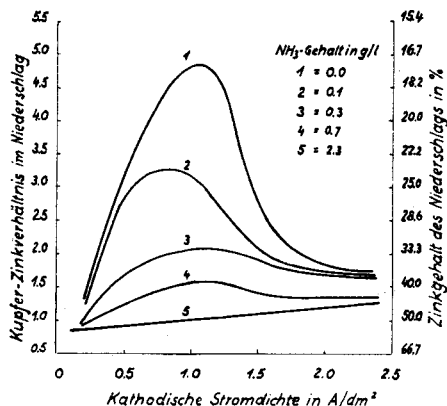


Abb. 434.

Badzusammensetzung

Kupfer	21,9 g/l	Soda calc.	31,5 g/l
Zink	6,2 g/l	Temperatur	21–22°
freies Cyannatrium	11,3 g/l		

Abb. 433 zeigt, wie das Kupfer-Zink-Verhältnis im Niederschlag bei höheren NH_3 -Gehalten selbst bei verschiedenen Stromdichten konstanter wird. Auch die Stromdichte hat bei hohen NH_3 -Gehalten auf das Kupfer-Zink-Verhältnis im Niederschlag, wie Abb. 434 zeigt, einen erheblich geringeren Einfluß. Es besteht Grund zu der Annahme, daß die Kupferionenkonzentration durch Ammoniak noch weiter gesenkt wird, d. h. daß der Kupferammoniakkomplex noch weniger dissoziiert ist als der Kupfercyankomplex. Die Gegenwart eines solchen Kupferammoniakkomplexes würde die kathodische Polarisation erhöhen, wodurch sich die Farbe und Struktur des Messingniederschlags verbessert. Auch die Stromausbeute wird durch Ammoniakzusätze erhöht. Die Möglichkeit der einfachen p_H -Messung in alkalischen Bädern hat weitgehend Klarheit über die Wirkungsweise der Ammoniumionen in Messingbädern gebracht. R. SPRINGER²⁾ stellte fest, daß die Bedeutung des Ammoniumions in Messingbädern hauptsächlich in seiner die Alkalität senkenden und gleichzeitig puffernden Wirkung liegt.

b) **Glanzzusätze für Messingbäder.** Wenn Gegenstände vermessen in den Handel gebracht werden, so ist es erwünscht, die Niederschläge so glänzend aus dem Bade zu erhalten, daß eine Nachpolierung nicht mehr erforderlich ist. Hierzu sind verschiedene Vorschriften veröffentlicht worden:

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 425/46.

²⁾ Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 732/6.

1. Nach einer amerikanischen Vorschrift¹⁾ sollen Zusätze von Nickelcarbonat eine gewisse günstige Wirkung auf die Glanzbildung ausüben.
2. Indessen hat die Erfahrung gelehrt, daß Zusätze von Arsentrioxyd in Mengen von ca. 1 g auf 100 Liter Bad weit wirksamer sind. Auch eine kombinierte Anwendung von Arsen mit Ammoniak ist empfohlen worden.
3. O. J. SIZELOVE²⁾ empfahl einen Zusatz von 0,3–0,45 g/l Phenol, welches vor Zugabe in Ätznatron gelöst wird, zur Verbesserung der Glanzwirkung in Messingbädern.
4. Nach Versuchen aus der Praxis soll auch metakresolsulfosaures Natrium in Mengen von 0,5–1 g/l als Glanzzusatz geeignet sein³⁾.
5. Das DRP. 688155 (v. 8.12.1938) der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. ROESSLER (Erf. R. WEINER) empfiehlt Zusätze von Rhodansalzen und Polyvinylverbindungen zur Erzeugung glänzender Niederschläge.

Rezeptbeispiel:

Cyankupferkalium	40 g/l
Cyanzinkkalium	40 g/l
Cyankalium	2 g/l
Soda calc.	1 g/l
Natriumsulfit	10 g/l
Cyannickelkalium	2 g/l
Alkalirhodanid.	2–10 g/l
Polyvinylalkohol	1 g/l
Gelatine	0,1 g/l.

Dieses Bad soll bei Stromdichten von 0,3 A/dm² und Zimmertemperatur Niederschläge von brauchbarem Hochglanz ergeben.

IV. Die praktische Vermessung.

1. Allgemeines.

Die Einhaltung der richtigen Stromverhältnisse ist beim Vermessingen von besonderer Wichtigkeit, weil hiervon nicht nur die Qualität, sondern auch die Farbe des Niederschlages erheblich abhängt.

Bei den für ein Bad vorgeschriebenen Stromverhältnissen wird man ohne weiteres einen schönen goldgelben Messington erzielen; oft aber ist es erwünscht, eine rötliche oder eine blässere, grünliche Vermessung zu erhalten. Dieses läßt sich oft durch eine Veränderung der normalen Stromverhältnisse und durch Zusätze erreichen, ohne daß die Güte des Niederschlages hierdurch gefährdet wird. Durch Senkung der Stromdichte wird der Niederschlag meist rötter, durch Erhöhung aber blässer ausfallen, weil ein schwacher Strom mehr Kupfer, ein starker Strom aber mehr Zink abscheidet.

Oft beobachtet man, daß der sattgelbe Farbton der Vermessung bei längerem Hängen der Ware im Bad in ein tombakartiges Rot überschlägt. Dies erklärt sich folgendermaßen: Bei Beginn der Vermessung enthält die Badschicht an der Ware die beiden Metallsalze noch in richtigem Verhältnis. Während des Arbeitens aber verarmt diese Badschicht, wenn sie nicht durch neue Schichten ersetzt wird, an Metall, wodurch dann mehr Kupfer als Zink ausgeschieden wird und ein entsprechender Umschlag des Farbtons eintritt. Auch wesentliche Veränderungen der

¹⁾ U.: Metall (1914) S. 183.

²⁾ Brass World 28 (1932) S. 35.

³⁾ A. BRAUN: Oberflächentechn. 12 (1935) S. 39/42.

Temperatur beeinflussen die Farbe des Niederschlages. Innerhalb der vorgeschriebenen Temperaturgrenzen ist dieses kaum bemerkbar, während erheblich wärmere Bäder röteres Messing und kältere Bäder blasseress Messing zur Abscheidung bringen.

Wichtiger noch als bei anderen Bädern ist beim Messingbad die Verwendung eines richtig dimensionierten Badstromreglers; man hat dadurch die Möglichkeit, die richtige Stromdichte, von welcher ja die Farbe des niedergeschlagenen Messings zum guten Teil abhängt, genau einzustellen.

Beim Vermessingen großer und profilierter Teile wird man manchmal beobachten, daß die den Anoden näher liegenden Flächen eine hellere Messingfarbe zeigen als die entfernter liegenden. Dies erklärt sich dadurch, daß mit Verringerung der Elektrodenentfernung die Stromdichte wächst. Im übrigen hängt diese Erscheinung von der Badzusammensetzung ab.

Nach der Beschickung der Bäder beläßt man die Warenteile etwa 5–10 Minuten im Bade und überzeugt sich dann, ob sie allseitig und gleichförmig mit Messing überdeckt sind. Durch gründliches Durchkratzen nach dieser Zeit kann man sich davon überzeugen, ob die vorausgegangene Dekapierung einwandfrei war; bei mangelhafter Dekapierung wird sich der Niederschlag stellenweise ablösen. Die auf diese Weise nachgereinigten Teile werden nach Abspülen mit Weinsteinwasser gebürstet, in reinem Wasser gewaschen und nochmals in das Bad gehängt. Diese Sicherheitsmaßnahme kann bei einwandfreier doppelter Vorentfettung wegfallen.

Je nach der gewünschten Auflagstärke wird man die Galvanisierzeit einstellen; dient der Messingniederschlag nur als vermittelnde Zwischenschicht für eine nachfolgende Galvanisierung, so wird in den meisten Fällen eine Einhängszeit von 15 bis 30 Minuten ausreichen. Auf jeden Fall ist darauf zu achten, daß keinerlei Badreste in den Poren oder Hohlräumen des Gegenstandes zurückbleiben, weil dadurch das nachfolgende Nickelbad verdorben werden könnte.

Starke Messingniederschläge sind auf der Oberfläche matt und müssen mit Poliermasse aufgeglänzt werden. Teile, die man vermessen in den Handel bringt, wird man im Interesse der Haltbarkeit entsprechend länger vermessen. Sehr empfehlenswert ist ein trockenes Nachbürsten oder Abreiben mit Schlämme, wodurch der Niederschlag glänzender wird. Da Messing unter den Einflüssen der atmosphärischen Luft bald oxydiert, ist es zweckmäßig, vermessungte Teile mit einem farblosen Lack zu überziehen.

Das Vermessen von rohem Eisenguß macht infolge seiner Porigkeit und seines Kohlenstoffgehaltes oft Schwierigkeiten. Es ist deshalb zu empfehlen, vorher zu verzinnen oder zu vernickeln; noch besser eignet sich eine solide elektrolytische Vorverzinkung.

Schon bei gewöhnlichem Eisen ist ein zu großer Überschuß an freiem Cyanid in Messingbädern nachteilig und beeinträchtigt den Abscheidungs Vorgang; beim Vermessen von Gußeisen jedoch kann der Niederschlag bei übernormalem Gehalt an freiem Cyanid sogar völlig ausbleiben. Es empfiehlt sich daher, den freien Cyanidgehalt für die Vermessung von Gußeisen niedriger zu wählen.

Eine große Rolle spielt das Vermessen bei solchen Metallen, die mit einem Niederschlag versehen werden sollen, der direkt auf dem Grundmetall nicht haftet oder nur schwierig abzuschneiden ist. Messing läßt sich auf fast allen Metallen niederschlagen und dient daher ebenso wie die Verkupferung als vermittelnde Zwischenschicht. Als Unterlagsmetall wird das gelbe Messing durch den darauffolgenden Nickelniederschlag besser gedeckt als das rote Kupfer, und bei Abnutzung des Niederschlages wird die Messingfarbe niemals so unschön durchschimmern wie die Kupferfarbe.

Von besonderem Wert ist das Vermessingen für Eisen- und Stahlgegenstände, die gegen Rost geschützt werden sollen; die im Vergleich mit Kupfer bessere Rostschutzwirkung des Messings kann durch dessen Gehalt an Zink erklärt werden. Auf den ersten Blick erscheint dieser Erklärungsversuch dem Elektrochemiker abwegig, da Messing nicht entfernt das Potential des Zinks besitzt, sondern sich weit mehr dem des Kupfers nähert. Die Rostschutzwirkung des elektrolytisch abgeschiedenen Messings, besonders unter einem darauffolgenden Nickelniederschlag, findet jedoch sofort eine Erklärung, wenn man die leichte Legierungsbildung zwischen Kupfer und Nickel berücksichtigt. Verfasser konnte beobachten, daß elektrolytisch abgeschiedenes Messing seinen Kupfergehalt zum größten Teil an das darauf gelagerte Nickel abgibt, während das Zink als Zwischenlage mit wenig Kupfer zurückbleibt und so eine rostschützende Wirkung ausüben kann. Löst man starke Nickelniederschläge, die nach einer Vorvermessingung auf Eisen abgeschieden wurden, nach längerer Zeit oder nach kräftigem Erwärmen des betreffenden Gegenstandes ab, so kann man im Niederschlag Kupfer nachweisen, während auf dem Eisen keinerlei Färbung mehr zu erkennen ist, die auf Messing schließen läßt.

2. Das Vermessingen von Massenartikeln.

Die Vermessingung von Massenartikeln erfordert besonders gut eingearbeitete Bäder, wobei es gleichgültig ist, ob man die Gegenstände auf Sieben oder Körben in ruhende Messingbäder bringt oder in Massengalvanisierapparaten bearbeitet. Auf jeden Fall müssen für diesen Zweck metallreiche Bäder vorgesehen werden, um eine gleichmäßige Vermessingung der Kleinteile zu gewährleisten. Die Bäder dürfen nicht zu warm werden, weil warme Bäder an und für sich schon ungleichmäßiger arbeiten. Zu beachten ist, daß Messingbäder für eiserne, verzinn- oder verzinkte Massenartikel nicht viel freies Cyanid enthalten dürfen, dagegen eine reichliche Menge von Soda aufweisen sollen.

Wenn ein Messingbad für Massengalvanisierung längere Zeit gestanden hat, empfiehlt es sich, dasselbe vor Wiedereingebrauchnahme durcharbeiten zu lassen, indem man den Apparat zunächst mit Nägeln oder Ausschußteilen einige Stunden lang arbeiten läßt. Man beobachtet dann die Wirkungsweise des Bades, sieht ob die Messingfarbe stimmt und beschickt den Apparat erst dann mit der zu vermessingenden Ware. In Trommel- oder Schaukelapparaten arbeitet man mit 8–10 V Spannung und achtet darauf, daß die Anoden möglichst blank bleiben; gegebenenfalls scheuert man den sich bildenden Anodenschlamm öfter ab, da sonst der Stromdurchgang behindert wird; jede Stromveränderung aber kann auf der neuen Charge eine andere Farbe hervorrufen. Der Praktiker wird manchmal beobachten, daß der Niederschlag schön gelb aussieht, solange die Teile in der Trommel liegen; nach dem Trocknen aber wird er dunkel oder mißfarbig. Man vermeidet diesen Übelstand dadurch, daß man für eine rasche Entfernung der Badlösung sorgt, indem man die Teile in fließendem Wasser spült, in einer verdünnten Weinsteinlösung behandelt, abermals spült und erst dann trocknet. Wenn man wie angegeben verfährt, bleibt der im Trommelapparat erzielte reine Messington der Teile erhalten. Ein Anlaufen der vermessingten Gegenstände kommt auch dann vor, wenn die Vermessingung zu schwach ist, z. B. wenn die Beschickungsmenge zu groß, die Galvanisierzeit zu kurz oder der Arbeitsstrom zu schwach war.

Durch Nachtrommeln der Messingartikel in trockenen Sägespänen kann man den Farbton der Messingniederschläge erheblich verbessern.

3. Das Vermessingen im besonderen.

a) **Die Vermessingung von Hartbleigegenständen.** Gegenstände aus diesem Material zeigen besonders bei Verwendung konzentrierter Bäder oft Blasenbildung im Niederschlag. Um dieses zu vermeiden, verfährt man wie folgt: Die mit einem organischen Fettlösungsmittel vorentfetteten Gegenstände werden mit Zirkularkratzbürsten aus Messing- oder Stahldraht gekratzt, bis sie blank sind, und hierauf mit Wiener Kalk unter Benutzung von Abkalkbürsten gebürstet; dann wird gespült und durch eine Salpetersäurebeize (1:1) gezogen, wodurch die Gegenstände ein hellgraues Aussehen erhalten. Man spült, bürstet mit einer Fiberbürste leicht über den Gegenstand weg, spült nochmals in fließendem Wasser und hängt dann die Teile unter Strom in ein Starkmessingbad, in welchem man bei einem Elektrodenabstand von 15 cm mit einer Badspannung von 2,5–3 V arbeitet. Bei Einhaltung dieses Arbeitsganges bleibt der Niederschlag blasenfrei. Schreibzeuge aus Hartblei werden vermessingt und mit schwarzem Zaponlack gespritzt. Hierauf werden die Kanten durchgerieben und das Ganze an der Scheibe gewachst.

b) **Das Vermessingen von Bronzedrähten.** Bronzedrähte werden häufig deshalb vermessingt, um ein Schmiermittel für das spätere Ziehen zu schaffen. Zu diesem Zweck werden die Drähte nicht wie bei der Drahtgalvanisierung durch die Messingbäder gezogen, sondern einfach in gelockerten Bündeln auf Kupferstangen ganz eintauchend in die Bäder gebracht, wo sie mit ca. 3,5 V Spannung 15–30 Minuten lang vermessingt werden. Nach dem Ziehen ist der als Ziehmittel aufgetragene Messingniederschlag wieder verschwunden.

Diese Art der Vermessingung hat mit der sogenannten unechten Vergoldung von Kupferdrähten in der leonischen Drahtindustrie nichts zu tun. Für diese unechte Vergoldung werden die Kupferstäbe mechanisch mit Messing plattiert und dann mit dieser aufgelöteten Messingauflage ausgezogen. Solche Drähte zieht man bis zu den feinsten Gespinstdrähten aus, wobei sie eine Messingauflage behalten, die sich natürlich ebensogut auf elektrolytischem Wege auftragen läßt. In diesem Fall wird man die bis auf 0,8–1 mm Stärke ausgezogenen Kupferdrähte in erwärmten Messingbädern galvanisieren. Natürlich kann diese Vermessingung nur im kontinuierlichen Durchzugsverfahren in entsprechend langen Badbehältern ausgeführt werden. Hierbei erhält man sehr duktile Messingniederschläge, welche das Weiterziehen bis auf ganz feine Gespinststärken aushalten, ohne abzuplatzen.

c) **Die Starkvermessingung.** Es gelingt ohne weiteres, Messingniederschläge auf Eisen und Stahl so stark aufzutragen, daß man sie wie messingplattierte Teile nachschleifen und polieren kann. Hierzu ist aber nicht nur ein besonderes Bad erforderlich, sondern es sind auch eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden. Zunächst müssen die Gegenstände vernickelt und hierauf in einem sauren Kupferbade verkupfert werden. Bei der direkten Starkvermessingung von Eisen und Stahl neigen die Niederschläge leicht zur Blasenbildung, was auf Kupfer aus dem sauren Bade nicht der Fall ist.

Ein anderer Weg ist das Vorbeizen der Eisenteile in einer Salpetersäurebeize 1:1, worauf die Gegenstände in kaltem Wasser gespült und in folgendem Spezialbad vermessingt werden:

Cyankupferkalium	26 g/l
Cyanzinkkalium	45 g/l
Kaliumpyrosulfit	7,5 g/l
Natriumcarbonat	16,5 g/l
Cyankupfer, weiß	10 g/l
Chlorammon	1 g/l
Cyankalium	9,5 g/l
Ammoniak, konz.	4 g/l.

In diesem Bade arbeitet man mit Stromdichten von $0,6 \text{ A/dm}^2$ bei einer Temperatur von $30\text{--}40^\circ$; die Spannung beträgt $2,5\text{--}3,5 \text{ V}$. Durch die erhöhte Temperatur wird der Niederschlag ziemlich duktil und weich und läßt sich leicht polieren, ohne abzuplatzen oder blasig zu werden. In 6–8 Stunden sind in diesem Bade Messingniederschläge zu erzielen, welche auch die schärfsten Schleifarbeiten aushalten und mit jeder mechanischen Messingplattierung in Wettbewerb treten können.

Die Starkvermessung ist früher besonders für Kraftfahrzeugteile und eiserne Türbeschläge verwendet worden. Alle Teile, die oft geputzt werden, benötigen eine starke Messingschicht.

Sehr starke Messingüberzüge erzielt man auf Eisen und Stahl durch getrennte aufeinanderfolgende Abscheidung der beiden Metalle und nachfolgende thermische Legierung¹⁾. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit der Anwendung hoher Stromdichten und saurer Bäder. Um ein Abblättern der Legierung zu vermeiden, kann man zwischen Niederschlag und Grundmetall eine Zwischenschicht aus Nickel oder Kobalt legen.

d) Das Vermessingen von Eisen und Stahl vor der Gummierung. Gummiüberzüge haften auf Eisen nur schlecht. In USA. ist man schon seit einigen Jahren mit Erfolg bemüht, die Haftfestigkeit von Gummi auf Eisen durch das Zwischenlegen einer Messingschicht zu verbessern. Die Gummierung wird besonders als Stoß- und Reibungsdämpfer für Kraftfahrzeugteile verwendet (Schwingmetall) und hat in den letzten Jahren ein weites Anwendungsgebiet gefunden.

Die für diesen Zweck verwendeten Messingbäder müssen viel sorgfältiger kontrolliert werden als gewöhnliche Elektrolyte. Insbesondere spielt hierbei der Metallgehalt, das Verhältnis der Metalle zueinander, der freie Cyanidgehalt und die pH -Zahl eine Rolle; auch die Stromdichte muß genau eingehalten werden. Der Niederschlag soll auf allen Teilen der Oberfläche möglichst die gleiche Schichtstärke besitzen. Mit ganz besonderer Sorgfalt ist die Oberfläche des Grundmetalls vorzubehandeln; Sandstrahlmattierung hat sich als ungeeignet erwiesen. Die vermessigten Teile sind sorgfältig zu spülen und zu trocknen und vor jeder Berührung sowie vor Feuchtigkeit zu schützen; am zweckmäßigsten bringt man die Gummischicht gleich nach der Galvanisierung und Trocknung der Teile auf. Bei den regelmäßig auszuführenden Kontrollen des Arbeitsvorgangs soll nicht nur das Bad, sondern auch die Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit des Niederschlages sorgfältig geprüft werden. Große praktische Schwierigkeiten macht die zweckentsprechende Vermessung des Aluminiums und seiner Legierungen.

Mindestens ebenso wichtig wie die Vermessung selbst ist die Wahl der richtigen Gummimischung für die Haftfestigkeit. Der Gummiüberzug muß mit möglichst gleichmäßigem Druck auf das Grundmetall aufgepreßt werden.

Um die vermessigten Teile nach der Galvanisierung bis zum Überziehen mit Gummi gegen Anlauf zu schützen, werden sie mit einem Gummicumarlack leicht überzogen. Die Anwendung von Messing für Zwecke der Gummierung wurde von H. P. COATS²⁾ beschrieben.

e) Die Vermessung durch Kontakt ohne Strom. Die Kontaktvermessung gelingt in heißen Lösungen verhältnismäßig leicht, wenn man Aluminium als Kontaktmetall verwendet, doch macht die so erhaltene „Färbung“ naturgemäß keinerlei Anspruch auf Haltbarkeit; trotzdem kann sie für verschiedene Zwecke Verwendung finden, wo es nur auf das Aussehen für eine kurze Gebrauchszeit ankommt. Meist verlieren kontaktvermessigte Teile schon nach längerem Lagern den Messingüber-

¹⁾ HILLE & MÜLLER, Porschdorf: F. P. 715082 v. 10. 4. 1931.

²⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 24 (1937) S. 5/26.

zug; besonders bei der Kontaktvermessung von Zink wird der Niederschlag vom Grundmetall förmlich aufgesaugt, was durch die leichte Legierungsbildung des Zinks mit Kupfer und Messing erklärlich ist. DARLEY empfiehlt zum Kontaktvermessingen nachfolgende Lösung:

Kupfervitriol	4 g/l
Zinkvitriol	10 g/l
Cyankalium 100%	8 g/l
Pottasche	4 g/l
Ätznatron	15 g/l.

Bei 95–100° erhält man aus dieser Lösung in Aluminiumsieben schöne Messingniederschläge. Das Sieb überzieht sich sehr rasch mit Messing, welches aber durch ein Salzsäure-Schwefelsäure-Gemisch leicht wieder abgezogen werden kann. Vor jedem neuen Gebrauch sind die Aluminiumsiebe durch das Säuregemisch zu ziehen, da die Kontaktvermessung nur dann gelingt, wenn die Aluminiumsiebe metallisch rein und messingfrei sind.

Für Zink kann man einen recht brauchbaren Messingsud durch Auflösen von 5 kg Messingdoppelsalz auf 100 Liter ansetzen. Wenn man diese Lösung auf 70° erwärmt und die zu vermessenden Zinkteile 3 Minuten lang eintaucht, so erhält man einen schönen Messingniederschlag.

4. Messinganoden.

a) **Allgemeines.** Messinganoden gehen in cyanidischen Bädern elektrolytisch langsamer in Lösung als Kupferanoden. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Anodenfläche möglichst groß zu wählen. Die Anoden beläßt man immer im Bade, auch wenn nicht gearbeitet wird. Sehr wichtig ist es, das Verhalten (Aussehen) der Anoden während der Arbeit zu beobachten; die bei Besprechung der Kupferanoden erwähnten Erscheinungen treten auch hier ein: auch im Messingbad entstehen auf den Anoden häufig schlammartige Ablagerungen von grüner und weißer Farbe.

Geringe Anodenbeläge sind auch bei richtigen Stromverhältnissen und tadellosem Badzustand unvermeidlich und unschädlich; wenn die Anoden sich jedoch mit einem dicken Schlamm belegen, so ist das ein Zeichen dafür, daß das Bad zu wenig Cyankalium oder ungeeignete Leitsalze enthält. In diesem Fall sind die Anoden mit einer langstieligen Metallbürste von dem Belag zu reinigen, ohne daß man sie aus dem Bade nimmt. Gleichzeitig ist unter Umrühren etwas Cyankalium zuzusetzen, aber nur so viel als erforderlich ist, um die ursprüngliche wasserhelle oder gelbliche Färbung wiederherzustellen, wobei sich auch der von den Anoden abgebürstete Schlamm allmählich lösen wird.

Nach praktischen Erfahrungen in USA. empfiehlt es sich, in Messingbädern mit Anoden aus 80% Kupfer und 20% Zink zu arbeiten, während das Verhältnis der Metalle im Bad bei 70% Kupfer und 30% Zink liegt. Den hierdurch entstehenden Zinkverlust im Elektrolyten gleicht man durch regelmäßige Zusätze von Zinksalzen aus.

Zur Konstanthaltung der anodischen Löslichkeit ist es wesentlich, auch den freien Cyanidgehalt konstant zu halten.

b) **Gußanoden.** Am besten haben sich reine Gußanoden in Messingbädern bewährt. Vor der ersten Verwendung sind die Anoden zunächst mit grobem Sand und Wasser tüchtig zu scheuern oder in Salpetersäure zu beizen und in Wasser sorgfältig abzuspülen; hierauf wird längere Zeit in verdünnter Schwefelsäure gebeizt und schließlich in starke Salpetersäure getaucht, um die harte Gußhaut zu beseitigen,

welche hartnäckig der Einwirkung verdünnter Säuren widersteht. Einfacher und billiger ist es, die Gußhaut mit dem Sandstrahlgebläse zu beseitigen.

Gußmessinganoden werden durch Spuren von Eisen oder Blei passiv. Aus Messingabfällen hergestellte Gußanoden besitzen nicht genügende Reinheit und sind deshalb ungeeignet. Messingabfälle enthalten oft Fremdmetalle wie Zinn, Blei und Eisen, welche in cyanidischen Bädern Störungen verursachen können. Die Anoden belegen sich bei Gegenwart dieser Fremdmetalle mit einem fast unlöslichen Belag, der Stromdurchgang geht zurück und die Arbeitsweise des Bades läßt nach.

c) **Walzanoden.** Walzmessing sollte nur in geglähter oder gebeizter Form als Anode verwendet werden. Walzmessinganoden, die auf etwa 500° angelassen wurden, korrodieren gleichmäßiger als nicht angelassene Anoden. Im allgemeinen ist es erwünscht, den Kupfergehalt in Messinganoden etwas höher zu wählen, weil sich dann weniger Anodenschlamm bildet. Zum Ausgleich der Differenz setzt man dem Bade von Zeit zu Zeit Cyanzink zu.

d) **Blechanoden.** Die im Handel vorkommenden Messingbleche sind zur Not auch verwendbar, müssen aber vor dem Gebrauch gut ausgeglüht und von der Walzhaut durch Beizen in Salpetersäure befreit werden. Trotzdem lösen sich gewalzte Bleche infolge ihrer glatten Oberfläche und größeren Dichte weniger leicht als Gußanoden und verursachen deshalb eine raschere Metallverarmung der Bäder.

5. Die Fehler beim Vermessingen.

Mehr noch als beim cyanidischen Verkupfern können beim Vermessingen Fehler auftreten. Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht über die am häufigsten vorkommenden Fehler, ihre Ursache und ihre Beseitigung:

Mögliche Fehler	Ihre Ursache	Ihre Beseitigung
1. Es bildet sich kein Niederschlag trotz richtiger Stromverhältnisse und Arbeitstemperatur; gleichzeitig bleiben die Anoden blank,	weil das Bad zu viel freies Cyanid enthält;	man stumpfe den freien Cyanidgehalt mit Cyankupfer ab, welches vor Zugabe mit wenig Bad zu einem gleichförmigen Brei verrührt wird.
2. Der Niederschlag bildet sich zu langsam,	a) weil das Bad zu viel freies Cyanid enthält; b) weil das Bad zu wenig Metall enthält:	a) man verfähre wie unter 1. angegeben. b) man frische das Bad durch Zugabe vorher aufgelöster Verstärkungssalze auf.
3. Der Niederschlag wird trotz richtiger Stromverhältnisse zu rötlich,	weil das Bad zu viel Kupfer enthält;	man setze vorher aufgelöstes Cyanzinkkalium zu.
4. Der Niederschlag wird fahl rötlich.	a) weil das Bad zu wenig freies Cyanid enthält; b) weil der p_H -Wert des Bades über 10,3 liegt;	a) man setze Alkalicyanide zu. b) man senke den p_H -Wert durch Zugabe saurer Korrektursalze.
5. Der Niederschlag wird trotz richtiger Stromverhältnisse blaß oder grünlich,	a) weil das Bad zu viel Zink enthält; b) weil das Bad zu viel freies Cyanid enthält;	a) man setze vorher aufgelöstes Cyankupferkalium zu. b) man verfähre wie unter 1.

Mögliche Fehler	Ihre Ursache	Ihre Beseitigung
	c) weil das Bad zu viel Chlorammon enthält;	c) man verdünne das Bad und setze Verstärkungssalz zu.
6. Der Niederschlag scheidet sich unregelmäßig fahl rötlich ab oder zeigt weiße und rote Stellen,	a) weil das Bad zu wenig Chlorammon enthält; b) weil das Bad zu wenig freies Cyanid enthält;	a) man setze Chlorammon zu. b) man setze Alkalicyanide zu.
7. Der Niederschlag besitzt keinen Glanz und ist ungleichmäßig in der Farbe,	weil das Bad kein Sulfit enthält;	man setze 3–4 g/l Natriumsulfit oder Natriumbisulfit zu.
8. Der Niederschlag scheidet sich blasig ab, was hauptsächlich auf Eisen vorkommt,	a) weil das Bad zu viel Carbonate enthält; b) weil das Grundmetall passiv ist; c) weil das Grundmetall in den Poren Oxydnester enthält; d) weil das Grundmetall durch zu hohe Stromdichte oder durch Cyanidüberschuß im Bade zu viel Wasserstoff aufgenommen hat; e) aus nicht erkennbaren Gründen;	a) man verdünne das Bad und frische mit Verstärkungssalz auf. b) man aktiviere das Grundmetall durch Beizen in starker Salpetersäure (1:3). c) man verfare wie unter b). d) man senke die Stromdichte bzw. den freien Cyanidgehalt. e) man verzinke oder vernickle das Eisen vor dem Vermessingen.
9. Die Niederschläge werden im Bade schwarz,	a) weil das Bad zu viel freies Cyanid enthält; b) weil die Pole vertauscht sind;	a) man stumpfe das freie Cyanid mit Cyankupfer ab. b) man Sorge für richtige Polung.
10. Kleinteile, welche in Messinggalvanisierapparaten vermessen wurden, laufen an der Luft schwarz an,	a) weil sie nicht rasch genug nach dem Ausschalten des Stromes in Wasser gespült wurden;	a) man Sorge für rasche Spülung und Trocknung und vermessen länger (je stärker der Messingniederschlag ist, desto weniger besteht die Gefahr des Schwarzwerdens).
11. Der Niederschlag wird an Stellen, die nahe an der Anode liegen, matt oder stumpf,	a) weil der Anodenabstand zu klein ist; b) weil die Stromdichte zu hoch ist;	a) man vergrößere den Anodenabstand. b) man verringere die Stromdichte.
12. Der Niederschlag wird grau,	weil das Bad zu viel Arsen enthält;	man arbeite das Bad mit hohen Stromdichten einige Stunden lang durch.

Mögliche Fehler	Ihre Ursache	Ihre Beseitigung
13. Nach dem Galvanisieren (oft erst nach 1–3 Tagen) bilden sich auf der Ware braune oder schwarze Flecke,	weil die Poren des Grundmaterials hartnäckig letzte Reste von alkalischer Badflüssigkeit festhalten;	a) man beize das Grundmetall mit Salpetersäure (1:3); b) man behandle die vermessigten Teile nach gründlicher Spülung in Weinsteinlösung (4 g/l), evtl. bei 70°, wenn Zimmertemperatur nicht genügt. c) man lasse die Teile an einem feuchten Ort stehen und kratze sie nach einiger Zeit durch.
14. Der Niederschlag läuft an der Luft an,	weil er nicht rasch oder nicht sorgfältig genug getrocknet wurde;	man Sorge nach dem Galvanisieren und Spülen für eine rasche und sorgfältige Trocknung.
15. Die Anoden sind mit einem weißen Belag überzogen,	a) weil das Bad zu wenig freies Cyanid enthält; b) weil das Bad zu viel Carbonate enthält;	a) man setzt Alkalicyanide zu. b) man verdünne das Bad.

In Zweifelsfällen wird eine Analyse des fehlerhaft arbeitenden Bades immer der sicherste und kürzeste Weg zum Auffinden von Fehlern sein. Für die Korrektur von Messingbädern auf Grund der Analysenwerte wird man sich zweckmäßig der nachfolgenden Richtlinien bedienen:

- Zur Abstumpfung eines Überschusses von 1 g/l freiem Kaliumcyanid ist die Zugabe von 1,9 g/l Cyanzink bzw. 0,69 g/l Cyankupfer erforderlich.
- Um den Gehalt des Bades um 1 g/l Kupfer zu erhöhen, ist eine Zugabe von 4,5 g/l Cyankupferkalium bzw. 1,45 g/l Cyankupfer erforderlich.
- Der Zinkgehalt des Bades wird durch Zugabe von 5,3 g/l Cyanzinkkalium bzw. 1,9 g/l Cyanzink um 1 g/l erhöht.

Das wichtige Problem der nachträglichen Fleckenbildung auf Messingniederschlägen ist von W. P. BARROWS¹⁾ studiert worden. Hiernach kann die Fleckenbildung das Ergebnis folgender Ursachen sein:

- Anwesenheit von Poren im Grundmetall.
- Festhalten von sauren oder alkalischen Badresten in den Poren.
- Absorption und Anreicherung von Luftfeuchtigkeit in den Poren.

Die Praxis hat ergeben, daß alkalische Bäder viel schwieriger aus den Poren herausgespült werden können als saure Elektrolyte und deswegen in erster Linie Fleckenbildung verursachen. Selbst nachfolgende gründliche Spülung und Behandlung in verdünnter Säure vermag die letzten Alkalireste nicht ganz zu entfernen. Zur Vermeidung dieser Fleckenbildung ist folgendes zu beachten:

Die Verwendung möglichst wenig poriger Gußteile.

Exponierung der Teile (mindestens 24 Stunden lang) in feuchter Atmosphäre, um den Salzen das Ausschwitzen zu ermöglichen, mit anschließender Nachbehandlung und Lackierung. Nitrocelluloselacke gewährleisten einen ausgezeichneten Schutz gegen Fleckenbildung.

¹⁾ Bur. Stand. J. Res. 2 (1929) S. 1085/1116.

Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l	0,08 V
Stromdichte	0,13 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	10° Bé
Spez. Badwiderstand	1,21 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,0202
Stromausbeute	70,5%
Niederschlagsstärke	0,0025 mm/h.

Als Anoden sind Tombakanoden zu verwenden, die Anodenfläche soll 1,5 mal so groß sein wie die Warenfläche. Nach HESS kann man Tombakbäder ähnlich wie Messingbäder herstellen, indem man Tombakanoden in einem Bad nachfolgender Zusammensetzung anodisch auflöst:

Natriumbicarbonat	42,0 g/l
Chlorammon	27,5 g/l
Cyankalium 98%	7,5 g/l.

Das Bad arbeitet mit 3,5 V und ist natürlich erst nach mehrstündigem kräftigem Einarbeiten verwendbar, da der erforderliche Metallgehalt des Bades erst durch die elektrolytische Auflösung der Tombakanoden in den Elektrolyten gelangt. Als Kathoden verwendet man beim Durcharbeiten reine Eisenbleche. Der in diesem Bad erzielbare Niederschlag sieht gleichmäßig aus, ist aber besonders in dickeren Schichten hart und spröde; er läßt sich gut polieren, ist aber überall dort nicht anwendbar, wo eine nachträgliche Bearbeitung des galvanisierten Stückes in Frage kommt. Beim Falzen, Stanzen oder kräftigen Biegen stärker vertombakter Teile blättert der Niederschlag leicht ab; deshalb kann dieses Bad nur zur Herstellung eines Bronzefarbes auf fertigen Teilen empfohlen werden. Die Tiefenstreuung des Bades ist gut.

Auch LANGBEIN erzielte Tombakniederschläge durch Erhöhung des Kupfergehaltes in Messingbädern bei Temperaturen von 30–35° und einer Stromdichte von 0,3 A/dm².

2. Amerikanische Tombakbäder.

BLUM und HOGABOOM empfehlen nachfolgende Badzusammensetzung:

	Cyankupfer	30 g/l
	Cyanzink	2 g/l
	Cyannatrium	49 g/l.
Das Bad enthält:	Kupfer	21 g/l
	Zink	1,1 g/l
	freies Cyannatrium	10 g/l.

In diesem Bade wird mit an Kupfer 90proz. Anoden bei Temperaturen von 40° und Stromdichten von etwa 0,3 A/dm² gearbeitet. Es ist schwierig, immer die gleiche Tombakfarbe zu erhalten, da bereits eine geringfügige Änderung des Zinkgehaltes im Bade das Verhältnis der beiden Metalle im Niederschlag stark verändert. Die praktische Erfahrung hat gelehrt, daß Zusätze von 7,5–15 g/l Rochellesalz die anodische Auflösung auch bei dem für Tombakbäder erforderlichen niedrigen Gehalt an freiem Cyanid sichern.

Du Pont de Nemours & Co., Wilmington schlagen folgende Badzusammensetzung vor:

Cyankupfer	30 g/l
Cyanzink	3,8 g/l
Cyannatrium	37,5 g/l
Soda calc.	15 g/l
Rochellesalz	15 g/l.

Arbeitsbedingungen:

Temperatur 35°
 Kathodische Stromdichte 0,2–2,7 A/dm²
 Zusammensetzung der Anoden 90% Kupfer, 10% Zink.

3. Verschiedenes.

Nach R. SPRINGER¹⁾ liefern normale Messingbäder oberhalb einer p_H -Zahl von 12,5 tombakähnliche Niederschläge, die im unpolierten Zustand etwas fahl aussehen, nach dem Polieren jedoch eine schöne Tombakfarbe annehmen.

Die Erhöhung des p_H -Wertes erreicht man durch Zugabe von Ätznatron oder Ätzkali. Nachfolgende Tabelle und Abb. 435 geben die Änderung des p_H -Wertes in einem Bad der Praxis mit steigendem Ätznatrongehalt:

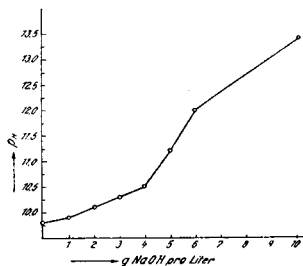


Abb. 435.

Zugabe von NaOH g/l	gemessener p_H -Wert
0	9,8
1	9,9
2	10,1
3	10,3
4	10,5
5	11,2
6	12,0
10	13,5

Alle diese Angaben gelten jedoch nur für echte Messingbäder. Elektrolyte, die mit einem großen Cyankupferkalium-Überschuß gleich als Tombakbäder angesetzt worden sind, geben im p_H -Bereich von 12,5 bis 13,5 messinggelbe Niederschläge und erreichen die tombakähnlichste Färbung in einem p_H -Bereich von 9,7 bis 9,8.

Tombakbäder sind im Gebrauch nicht einfach zu behandeln, besonders die Einhaltung eines bestimmten Farbtones ist auf längere Zeit nur mit Mühe zu erreichen und erfordert viel Übung und Erfahrung. Wird der Farbton zu dunkel, so hilft man sich mit Zusätzen von Cyankalium oder Ammoniak; bei zu gelbem Farbton ist eine Zugabe von Cyankupferkalium oder von Natriumbisulfit erforderlich. Die vorgeschriebenen Strom- und Arbeitsverhältnisse sind selbstverständlich genau einzuhalten.

VI. Weißmessingniederschläge.

Die heute üblichen Messingbäder liefern Niederschläge mit einem Gehalt von 70–80% Kupfer und 30–20% Zink. Wenn man den Zinkgehalt des Messings erhöht, geht seine gelbe Farbe allmählich in die weiße Farbe des Zinks über und das duktile und weiche Messing wird spröde und hart. Messingniederschläge mit hohem Zinkgehalt kann man auch aus den üblichen cyanidischen Messingbädern erhalten, wenn der Zinkgehalt im Bad entsprechend erhöht wird.

F. OPLINGER²⁾ berichtet über Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der cyanidischen Messingbäder und über ein Legierungsbad, das weiße Niederschläge liefert, welche Zink und Kupfer im ungefähren Verhältnis von 3:1 enthalten. Die Niederschläge sind glatt, feinkörnig und halbgänzend und können auf einen chromähnlichen Hochglanz poliert werden. Durch Zugabe geeigneter Glanzzusatzstoffe kann man sogar glänzende Niederschläge erhalten. Polierte Teile haben eine hohe Anlaufbeständigkeit; Fingerflecke können durch leichtes Polieren entfernt

¹⁾ Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 732/6.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 513/6; Metal Ind., Lond. 54 (1939) S. 167/9.

werden. Die Niederschläge sind für Schmuckzwecke brauchbar, jedoch nur für Teile, die nicht der Außenatmosphäre ausgesetzt sind. An der Außenatmosphäre laufen die Niederschläge in 1–3 Monaten unter Bildung eines grauweißen Überzuges an, welcher jedoch durch Reiben mit einem Tuch und verdünnter Ammoniaklösung entfernt werden kann.

Die Niederschläge schützen nicht so gut gegen Rost wie Zinküberzüge, doch sind sie weitgehend porenfrei. Niederschläge von 0,025 mm Stärke schützten Stahl in der Außenatmosphäre 315 Tage lang gegen Rost. Für Massengalvanisierung sind Weißmessingbäder nicht geeignet, da die sehr harten Niederschläge nur schwierig poliert werden können. Bei der Salzsprühprobe werden die Niederschläge rasch angegriffen, vermutlich infolge Elementbildung zwischen Zink und Kupfer. Trotzdem gewährleisten starke Niederschläge auch über längere Zeiträume hin einen guten Rostschutz.

Zur Herstellung glänzender Niederschläge werden Zusätze verwendet, wie sie für andere Glanzbäder üblich sind. OPLINGER empfiehlt nachfolgende Badzusammensetzung und Arbeitsbedingungen:

Zinkcyanid	60 g/l
Kupfercyanid	17 g/l
Natriumcyanid	60 g/l
Ätznatron	60 g/l
Schwefelnatrium	0,4 g/l
Anoden 72% Zink und 28% Kupfer	
Temperatur	20–80°
Spannung	1–3 V
Maximale anodische Stromdichte . . .	1 A/dm ² bei 25° 1,5 A/dm ² bei 80°
Anodische Stromausbeute	80–100%
Kathodische Stromdichte	1–4 A/dm ² bei 25° 1–6 A/dm ² bei 40° 1–10 A/dm ² bei 80°
Kathodische Stromausbeute	60–90%

Kennzeichen des Verfahrens.

1. Einfache Überwachung: Das Bad ist leicht herzustellen und kann durch einfache Titration des Gesamt-Cyanids und des freien Alkaligehaltes überwacht werden. Die Weißmessing-Legierungsanoden halten das richtige Verhältnis zwischen Zink und Kupfer im Bad automatisch konstant. Für herausgeschlepptes Bad muß natürlich die entsprechende Menge Salz zugesetzt werden.
2. Stromverhältnisse: Am besten arbeitet man zwischen 25° und 40° mit 1–4 A/dm² und 1–3 V Spannung.
3. Aussehen des Niederschlages: Einfache Weißmessing-Niederschläge haben ein halbgläzendes Aussehen und können leicht auf chromähnlichen Hochglanz poliert werden. Warenbewegung ist notwendig, um bei starken Niederschlägen die Bildung von Wasserstoffstreifen zu verhindern. Die Gefahr des „Anbrennens“ und der Porenbildung besteht nicht.
4. Zusammensetzung des Niederschlages: Der Niederschlag enthält etwa 72% Zink und 28% Kupfer. Ständige Filterung ermöglicht die Bildung sehr glatter Niederschläge.
5. Anoden: Am besten verwendet man Kugelanoden in passenden Stahlkörpern.
6. Die Schwankungsgrenzen der Badzusammensetzung: Kleinere Veränderungen beeinträchtigen die Arbeitsweise nicht. Die einzelnen Badbestandteile können innerhalb folgender Grenzen schwanken:

Gesamt-Cyannatrium	82,5–97,5 g/l
freies Cyannatrium	30–37,5 g/l
Kupfercyanid	14–18 g/l
Zinkcyanid	60–75 g/l
Ätznatron	60–75 g/l.

Bemerkung: Damit sich der Kupfergehalt unter 30% hält, darf der Ätznatrongehalt nicht unter 60 g/l sinken.

Die Heißwasserprüfung: Probebleche wurden 6 Stunden lang in 80° heißes destilliertes Wasser getaucht, worauf die Rostpunkte ausgezählt wurden. Versuche ergaben, daß nach einer Galvanisierzeit von 10 Minuten entsprechend einer Auflagestärke von 6 μ keine Rostpunkte mehr vorhanden waren, während bei Vernicklung in der gleichen Auflagestärke 4 Rostpunkte pro dm² gezählt wurden. Bei der Salzsäureprobe ist die Schutzwirkung des Niederschlages seiner Stärke proportional.

Eine laboratoriumsmäßige Nachprüfung des Weißmessingbades ergab, daß es in der Tat möglich ist, aus dem empfohlenen Elektrolyten schöne, weiße, halbgänzende Niederschläge zu erhalten. Bei einer neuntägigen Exponierung in destilliertem Wasser von 20° jedoch zeigte ein weiß-vermessingtes Eisenblech bereits deutliche Angriffserscheinungen, während ein in gleicher Schichtstärke vernickeltes Eisenblech überhaupt noch nicht angegriffen war.

Das beschriebene Weißmessingbad ist auch Gegenstand des DRP. 685 630 v. 13. I. 1938 der Du Pont de Nemours & Co., Wilmington; als Erfinder wurde C. J. WERNLUND benannt.

Das Patent schützt die Abscheidung von Messingüberzügen mit 19–31% Kupfer, welche auf 1 Gewichtsteil Zinkcyanid mindestens 0,5 Gewichtsteile Natriumhydroxyd enthalten.

Brauchbare Weißmessingniederschläge mit etwa 20% Kupfer wurden in den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G. bereits im Jahre 1937 aus einem Bad folgender Zusammensetzung erhalten:

Zinkcyanid	35 g/l
Natriumcyanid	15 g/l
Natriumhydroxyd	59 g/l
Natriumsulfit krist.	10 g/l
Ammoniumchlorid	2 g/l
Kaliumkupfercyanid	50 g/l.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung einer ähnlichen Legierung wird heute unter dem Namen „Hart-Verzinkung“ auf den Markt gebracht. Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers scheint jedoch hierbei keine Legierung abgeschieden zu werden, sondern beide Metalle scheinen sich nebeneinander auszuscheiden, so daß der Niederschlag in seinem Verhalten von dem der entsprechenden Legierung deutlich verschieden ist.

6. Zink.

I. Eigenschaften des Zinks.

1. Physikalische Eigenschaften.

Zink wird für die Galvanotechnik durch zwei physikalische und eine chemische Eigenschaft charakterisiert, nämlich seine Stellung zum Eisen in der Spannungsreihe, seine geringe Härte und die ebenfalls geringe Beständigkeit gegen chemische Angriffe. Die erste Eigenschaft spricht sehr stark für die Verwendung dieses Metalls, die beiden letzteren dagegen. Durch Schaffung von Nachbehandlungsverfahren usw. ist es, besonders in den letzten Jahren, gelungen, dem Zink recht ausgedehnte Anwendungsgebiete zu erschließen.

Zink ist ein Metall von sehr verschiedenem Aussehen. In poliertem Zustand ähnelt seine Farbe der des Chroms, wie auch der Bruch von gegossenem Zink deutlich einen bläulichen Schimmer aufweist. Glänzend abgeschiedenes Zink dagegen,

auf welche Art es auch erhalten sei, erscheint in seinem Farbton dem Silber, manchmal auch dem gelblicheren Nickel ähnlich.

Das Atomgewicht des Zinks ist 65,38, sein spezifisches Gewicht 7,14 und sein Schmelzpunkt $419,4^{\circ}$. Seine Härte ist gering, die Brinellhärte liegt bei etwa 40 bis 50 kg/mm², Zink ist also weicher als Silber und nur wenig härter als Cadmium. Es erfordert deshalb beim Polieren Aufmerksamkeit, da es zum „Schmieren“ neigt.

2. Chemische Eigenschaften.

Zink wird von Säuren und Alkalien heftig angegriffen und ist deshalb als Schutzüberzug nur dort geeignet, wo direkt derartige Angriffe nicht zu befürchten sind. An der Luft korrodiert Zink ebenfalls nach einiger Zeit, es „läuft an“. Die hierbei gebildete Oxyd- bzw. Carbonatschicht schützt indes — falls sie nicht durch Regen abgewaschen wird — vor weiterem Angriff. Im nächsten Abschnitt ist darüber ausführlicher gesprochen.

Auch von Alkalicyanid wird Zink leicht gelöst, was für die Anoden in Zinkbädern von Bedeutung ist. Ebenso wie man dem reinen Zink als Werkstoff andere Metalle zur Verbesserung seiner mechanischen Eigenschaften zulegiert, hat man in USA. legierte Zinkanoden vorgeschlagen für die Steigerung der Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe.

3. Elektrochemische Eigenschaften.

Die Tatsache, daß Zink Eisen vor Korrosion zu schützen vermag, ist seiner Stellung in der Spannungsreihe der Metalle zuzuschreiben, wie im Teil I bei Besprechung der theoretischen Zusammenhänge ausgeführt wurde. Dem Zink erwächst auf diesem Gebiete nur eine Konkurrenz, das Cadmium. Es soll deshalb an dieser Stelle einiges über die Untersuchungen verschiedener Forscher gesagt werden, die sich mit dem durch beide Metalle erreichbaren Korrosionsschutz beschäftigten.

Die Entscheidung, welches von beiden Metallen zum Zwecke der Galvanisierung vorzuziehen sei, ist noch vor wenigen Jahren zugunsten des Cadmiums gefallen. Ausschlaggebend hierfür waren weniger die Ergebnisse sorgfältiger Vergleichsversuche, sondern die — zweifellos bestechende — Tatsache, daß Cadmium fast vom Zeitpunkt seiner Einführung in die Galvanotechnik an als dichter, glänzender Niederschlag abgeschieden werden konnte, wodurch die Kosten für die Polierarbeit wegfielen. Zink dagegen konnte nur matt und mehr oder weniger dunkelgrau erhalten werden und stand deshalb im Aussehen dem silberglänzenden Cadmiumüberzug bedeutend nach.

Wenn nun heute das Cadmium in immer steigendem Maße vom Zink verdrängt wird, so hat dies verschiedene Ursachen. Zunächst ist der erwähnte Vorteil der glänzenden Abscheidung durch die Einführung der Glanzzinkbäder weggefallen. Außerdem aber hat die Galvanisierung des Eisens mit Zink und Cadmium in dem letzten Jahre einen Umfang angenommen, dem die Cadmiumproduktion einfach nicht gewachsen war, da das Cadmium in den weitaus meisten Fällen nur als Begleiter des Zinks vorkommt. Es ist also vorwiegend als Nebenprodukt anzusprechen. Auf ein Nebenprodukt aber kann sich nicht ein ganzer Industriezweig vom Umfang der galvanotechnischen Industrie gründen, zumal die Hauptmenge des erzeugten Cadmiums zur Herstellung von Lagermetallen und Loten dient. Als Folge davon beeinflußt der hohe Preis des Cadmiums ebenfalls die Entscheidung zugunsten des Zinks.

Als Vorteil des Cadmiums ist sein höheres Abscheidungsäquivalent zu werten (2,1 g/Ah gegenüber 1,22 g Zink pro Ah). Der Unterschied wird jedoch — bei gleicher Stromausbeute — zum Teil ausgeglichen durch das niedere spezifische Gewicht des Zinks (7,0 gegenüber Cadmium 8,6). Man benötigt demnach zum Erreichen einer bestimmten Schichtdicke 20% weniger Zink als Cadmium.

Als besonders wesentlich kommt hinzu, daß irgendeine absolute Überlegenheit des Cadmiums über das Zink in korrosionschemischer Hinsicht nicht erwiesen ist, ebensowenig, wie das Gegenteil behauptet werden kann. Es liegen vielmehr Untersuchungsergebnisse dafür vor, daß die Beständigkeit weitgehend von dem angreifenden Agens beim atmosphärischen Angriff, also von der Art der Luft, abhängig ist. Zur Veranschaulichung seien einige Versuchswerte angeführt.

Das chemische Verhalten beider Metalle unterscheidet sich vorwiegend in ihrer Angreifbarkeit durch Alkalien. Während Cadmium von diesen nicht gelöst wird, findet beim Zink ein, wenn auch langsamer Angriff statt. Dieser Tatsache schreibt S. WERNICK¹⁾ das schnellere Anlaufen des Zinks zu, und zwar auf Grund der Theorie, daß geringfügige Elektrolyteinschlüsse für die Veränderung der Oberfläche verantwortlich seien. C. M. HOFF²⁾ bezeichnete das Cadmium als grundsätzlich geeigneter für Rostschutzzwecke, da es chemisch weniger aktiv und nicht wie das Zink ein amphoterer Element ist. Die verschiedentlich festgestellte Überlegenheit des Cadmiums in Salzsprühproben sowie im Seeklima beruht laut einer Mitteilung von C. L. HIPPENSTEEL und C. W. BORGMANN³⁾ auf der geringeren Löslichkeit des vom Cadmium mit Natriumchlorid gebildeten Korrosionsproduktes. In anderer Atmosphäre, wie z. B. Stadt- oder Industrieluft, haben die Versuche das Gegenteil erwiesen, wie die folgenden Ergebnisse zeigen:

a) Industrieklima. Nach der eingehenden Untersuchung von W. BLUM, P. W. C. STRAUSSER und A. BRENNER⁴⁾ wurden Zink- und Cadmiumniederschläge bis zu 0,025 mm Stärke in einem Jahr völlig zerstört. Hierzu benötigten die Cadmiumüberzüge nur 65–75% der zur völligen Korrosion der Zinkniederschläge erforderlichen Zeit. Der Schutzwert wurde als der Schichtdicke proportional festgestellt. Eine Zink-Cadmiumlegierung mit 10% Cadmium verhielt sich noch besser als Zink. Dieses bestätigte auch S. G. CLARKE⁵⁾ und stellte außerdem fest, daß Quecksilber im Zinkniederschlag den Schutzwert um zirka 10% erhöht.

Zahlenwerte über den Gewichtsverlust gaben HIPPENSTEEL und BORGMANN³⁾.

Art des Bades	Stromdichte A/dm ²	Auflage mg/cm ²	Niederschlag	Gewichtsverlust mg/cm ² · Jahr
Zinkcyanid	1,6	17,0	Zink	2,4
Zinksulfat	1,6	19,4	Zink	3,7
Zinkcyanid + Quecksilber	1,6	17,0	Zink + 0,9% Quecksilber	3,3
Zinkcyanid + Cadmiumcyanid	1,6	15,5	Zink + 5% Cadmium	1,8
Cadmiumcyanid	3,2	15,5	Cadmium	9,2
Cadmiumcyanid	1,1	15,5	Cadmium	5,6

¹⁾ Metal Ind., Lond. 38 (1931) S. 531/3, 579/81.

²⁾ Metal Ind., Lond. 29 (1926) S. 418; Trans. Amer. electrochem. Soc. 50 (1926) S. 301/13.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 23/41.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 591/4, 615/8, 639/43.

⁵⁾ Metal Ind., Lond. 55 (1939) S. 133/6, 181/4.

Außerdem liegen zahlenmäßige Angaben von PATTERSON^{1) 2)} vor, welcher gleichstarke Niederschläge aus dem Zinksulfatbad mit solchen aus dem cyanidischen Cadmiumbad verglich. Seine Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Expositionszeit in Tagen	Gewichtsverlust in g/m ²	
	Zink	Cadmium
93	3,9	15
135	24	68
167	31	110

b) Stadtklima. Die von BLUM, STRAUSSER und BRENNER³⁾ analog den oben geschilderten Versuchen durchgeführten Korrosionsproben ergaben eine völlige Zerstörung innerhalb von drei Jahren in mildem Stadtklima (Washington), dabei korrodierte Cadmium langsamer als Zink. CLARKE⁴⁾ brachte eine Gegenüberstellung der Vergleichswerte verschiedener Autoren, die hier wiedergegeben werden soll. Die genannten Städte sind teilweise Orte mit Industrieklima, so daß eine scharfe Trennung nicht möglich ist. Verglichen wurden Niederschläge von etwa 0,0075 mm Schichtstärke. In der Tabelle wird das Verhältnis der Beständigkeit des Zinks zu der des Cadmiums angegeben.

Versuchsort	Verhältnis Zink:Cadmium	Autor
London	2,7:1	W. S. PATTERSON ²⁾
New York	3:1	C. L. HIPPENSTEEL und C. W. BORGMANN ⁵⁾
New York	1,6:1	W. BLUM, P. W. C. STRAUSSER, A. BRENNER ³⁾
Paris	4:1	H. FIGOUR et P. JAQUET ⁶⁾
Woolwich	2,5:1	S. G. CLARKE ⁴⁾
Woolwich	3:1	S. G. CLARKE ⁴⁾
Birmingham	2:1	L. KENWORTHY ⁷⁾

c) Land- und Seeklima. Die mehrfach erwähnten Niederschläge, welche BLUM, STRAUSSER und BRENNER prüften, erwiesen sich unter diesen Bedingungen über drei Jahre hinaus völlig beständig, wobei zwischen Zink und Cadmium keine nennenswerten Unterschiede festgestellt werden konnten. Im Seeklima zeigte das Zink mehr „weißen Rost“ als Cadmium.

d) Innenraumprüfung. Hierfür gibt PATTERSON²⁾ Werte, die für Zink eine lineare Gewichtsabnahme zeigen, während dies bei Cadmium nicht der Fall ist. Das ist ein Zeichen dafür, daß die auf dem Cadmium gebildeten Korrosionsprodukte den weiteren Angriff hemmend beeinflussen (siehe Tabelle).

Nach Feststellungen von CLARKE⁴⁾ verhält sich Zink wesentlich schlechter in geschlossenen, feuchten Räumen, in denen eine Kondensation stattfinden kann.

¹⁾ Chem. Age 23 (1930) Nr. 579, Met. Sect. S. 7/8.

²⁾ Metal Ind., Lond. 36 (1930) S. 527/9, 579/82, 632.

³⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 591/4, 615/8, 639/43.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 55 (1939) S. 133/6, 181/4.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 23/41.

⁶⁾ C. R. Acad. Sci., Paris 194 (1932) S. 1493/5.

⁷⁾ Trans. Faraday Soc. 31 (1935) S. 1331/45.

Versuchsbedingungen	Versuchsdauer in Tagen	Gewichtsverlust in g/m ²	
		Zink (aus Sulfatbad)	Cadmium (aus Cyanidbad)
55% Feuchtigkeit ohne chemische Agenzien	90	1,8	1,9
	250	4,3	3,2
	96	0,8	0,85
Hallenbad, feucht + Chlor	175	1,3	1,8
	272	2,4	4,5

e) **Künstliche Korrosion.** Aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die in dem Korrosionsprüfapparat erhaltenen Werte nicht ohne weiteres auf die atmosphärische Korrosion übertragen werden können. Die Ergebnisse können demnach vorwiegend theoretisches Interesse beanspruchen. BLUM, STRAUSSER und BRENNER stellten fest, daß sich Cadmium im Salzsprühapparat und im Wechseltauchgerät besser verhält als die Zink-Cadmiumlegierung, diese wiederum besser als Zink. Dabei korrodiert Zink im Wechseltauchgerät schneller als im Salzsprühapparat. Auch H. MARSTON¹⁾ beobachtete eine Überlegenheit des Cadmiums, welches im Salzsprühapparat 300 Stunden standhielt, Zink dagegen nur 180 Stunden.

Über Metallzusätze und Legierungen wurden gleichfalls eingehende Versuche durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß der Schutzwert einer Zink-Cadmium-Legierung erheblich fällt, wenn ihr Zinkgehalt über 22,5% ansteigt (Versuche von STOUT und FAUST, zitiert in der Arbeit von L. WRIGHT und J. RILEY²⁾).

Nach Versuchen von WERNLUND „rosten“ Zinkniederschläge aus Sulfatbädern in der halben Zeit wie solche aus Cyanidbädern. Ein Quecksilberzusatz zu letzteren verlängert die Zeit bis zum Eintreten des ersten Rostes um 20–30%. Im Gegensatz dazu stellten H. FISCHER und H. BAERMANN³⁾ fest, daß Zusätze von Quecksilber wie auch von Blei und Cadmium keine Besserung der Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühapparat und Wechseltauchgerät verursachen. Die Erfahrung hat ja gelehrt, daß reines Zink dem verunreinigten in bezug auf Korrosionsbeständigkeit deutlich überlegen ist und, wegen der Gefahr der Bildung von Lokalelementen bei diesem, auch sein muß.

FISCHER und BAERMANN³⁾ führten außerdem einen Korrosionsversuch in fließendem Leitungswasser durch, der, wie aus den tabellarisch wiedergegebenen Versuchsergebnissen zu entnehmen ist, die drei- bis vierfache Überlegenheit des Zinks erwies.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Zink durch die Verbesserung seiner Abscheidungsmöglichkeiten in allen Fällen erfolgreich zum Schutze des Eisens verwendet werden kann.

II. Allgemeines über die Verzinkung.

1. Einleitung.

Das Verzinken ist eines der ältesten Schutzverfahren für Eisen und schon vor rund 100 Jahren in Gebrauch gewesen. Die Anwendung, speziell der elektrolytischen Verzinkung, beschränkte sich jedoch auf matt arbeitende Bäder, deren Niederschläge wegen der Schwierigkeit des Polierens meist nicht weiter nachbehandelt wurden. Inzwischen hat die Vervollkommnung der Verfahren die hauptsächlichsten Übelstände beseitigt und dem Zink damit neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 45 (1934) S. 374/6, 425/6.

²⁾ Metal Ind., Lond. 45 (1934) S. 471/3.

³⁾ Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 356/64.

2. Die verschiedenen Verzinkungsverfahren.

Die älteste und am weitesten verbreitete der Verzinkungsarten ist unstreitig die Feuerverzinkung. Nach Angaben von H. BABLIK¹⁾ wurden in den Vereinigten Staaten im Jahre 1923 46% des gesamten Zinkverbrauches für die Feuerverzinkung aufgewendet. Das Verzinken nach diesem Verfahren geschieht durch Tauchen der gebeizten Eisenteile in eine Schmelze von Zink mit verschiedenartigen, geringfügigen Beimengungen anderer Metalle, z. B. Blei, Zinn und Aluminium.

Daneben sind seit einigen Jahrzehnten noch drei andere Verfahren in der Industrie zur Anwendung gekommen, und zwar in der Reihenfolge ihrer Verbreitung

die elektrolytische Verzinkung, über die hier ausführlich gesprochen werden soll, ferner

das Sherardisieren und

das Spritz-Verfahren nach SCHOOP.

Das Sherardisieren besteht darin, daß man die zu verzinkenden Gegenstände zusammen mit Zinkstaub längere Zeit in einer Trommel erhitzt, und zwar bis fast zum Schmelzpunkt des Zinks. Hierbei diffundiert das Zink in die Eisenoberfläche. Es entsteht eine Eisen-Zink-Legierung mit nach dem Gegenstand hin zunehmendem Eisengehalt.

Beim Spritz-Verfahren wird ein in die Spritzpistole eingeführter Zinkdraht zum Schmelzen gebracht und mit Hilfe von Druckluft in Form kleiner Teilchen auf den Gegenstand gespritzt. Naturgemäß besteht ein so erhaltener Überzug niemals aus einer Einheit, sondern aus vielen Einzelteilchen, was sich auf sein Verhalten stark auswirkt. Derartig behandelte Gegenstände können nachträglich keinerlei Verformung ausgesetzt werden. Da das Verfahren außerdem sehr kostspielig ist, dürfte es auf Fälle beschränkt bleiben, für welche keines der anderen Verzinkungsverfahren anwendbar ist.

Die relative Verbreitung der genannten Verfahren wird in der angeführten Quelle ebenfalls angegeben. Danach verhalten sich die nach den vier Verfahren behandelten Materialmengen in der Reihenfolge ihrer Erwähnung ungefähr wie 325:25:5:1.

3. Vorteile der elektrolytischen Verzinkung.

Während die Feuerverzinkung als ausgereift angesehen werden kann, ist die elektrolytische Verzinkung im Vergleich dazu ein verhältnismäßig junges Verfahren, das eine dauernde Weiterentwicklung durchmacht und dadurch in die Lage versetzt wird, die Anwendungsgebiete der Feuerverzinkung wenigstens teilweise zu erobern. Die besonderen Vorzüge sind folgende:

a) Im Gegensatz zu sämtlichen anderen Verfahren werden bei der elektrolytischen Verzinkung reine, d. h. von Fremdmetallen völlig freie Niederschläge abgeschieden. Diese gewährleisten einen bedeutend besseren Schutz vor Korrosion als Niederschläge, welche andere Metalle, sei es auch in noch so geringen Mengen, enthalten. Zwar berichtete S. G. CLARKE²⁾, daß sich nach den vier Verfahren erzeugte Niederschläge gleich gut verhalten, ausführliche Versuchsergebnisse, vor allem mit Angabe der jeweiligen Schichtstärke, sind jedoch hierüber noch nicht veröffentlicht worden.

Theoretisch ist die größere Beständigkeit reinsten Zinks mit der Lokalelementbildung in der Oberflächenschicht legierten oder verunreinigten Zinks zu erklären.

¹⁾ Grundlagen des Verzinkens (SV.).

²⁾ Metal Ind., Lond. 55 (1939) S. 133/6, 181/4.

Das wird belegt durch die von H. SUTTON¹⁾ wiedergegebenen Versuchsergebnisse über die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Zinkschichten. Er stellte fest, daß zur Auflösung einer Zinkauflage von 1 g/cm² durch dreiprozentige Schwefelsäure benötigt wurden

feuerverzinkt	1209 Minuten
sherardisiert	1230 „
gespritzt	2641 „
elektrolytisch niedergeschlagen	2686 „

Die Verunreinigungen beim Tauchverfahren bestehen gewöhnlich aus Blei und Eisen, daneben werden Zinn und Aluminium zur Verbesserung des Überzuges gegeben. Das Blei rührt vom Bodenschutz der Pfanne her und beeinträchtigt bei Anreicherung über ein gewisses Maß hinaus die Haftfestigkeit des Niederschlages.

Sherardisierte Niederschläge zeigen als charakteristisches Merkmal einen höheren Eisengehalt, während sich die Zusammensetzung der gespritzten Überzüge nach der des verwendeten Zinkdrahtes richtet. Es kann demnach auch auf diese Weise sehr reines Zink aufgetragen werden. Dafür besteht aber die Gefahr einer anderen Art von Verunreinigung, nämlich der Oxydation der Zinkteilchen während des Spritzens, nachgewiesen durch die Härtezunahme von Überzügen dieser Art.

b) Nur mit Hilfe der elektrolytischen Verzinkung läßt sich die vorausbestimmte Dicke der aufzutragenden Schicht auf tausendstel Millimeter genau einhalten. Hiermit wird die elektrolytische Verzinkung zum zinksparendsten Verfahren überhaupt, da es auf Grund der korrosionstechnischen Erfahrungen möglich ist, die für den jeweiligen Fall notwendige Schichtdicke im voraus zu berechnen. Es kann somit jedes Übermaß, also jede Verschwendung von Zink vermieden werden. Besonders wertvoll erweist sich diese Tatsache bei Stellen, deren Brauchbarkeit vom Einhalten der Schichtstärke abhängt, z. B. bei Gewinden.

c) Die durch die elektrolytische Verzinkung zu erreichende Ersparnis wird besonders augenfällig dadurch, daß hierbei so gut wie kein Metallabfall entsteht. Bei der feuerverzinkten Verzinkung dagegen legiert sich das geschmolzene Zink sehr rasch mit dem Eisen zu einem schwer schmelzbaren, zähen und für die weitere Verwendung ungeeigneten Stoff, dem Hartzink, welches nur minimalen Abfallwert hat und somit die Kalkulation der Feuerverzinkung ungünstig beeinflusst. Noch höher werden die Kosten, wenn, wie es oft geschieht, die Zinkpfanne durch die Hartzinkbildung zerstört wird.

d) Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil liegt darin, daß in den galvanischen Bädern bei Raumtemperatur gearbeitet wird, während das Sherardisieren und die Feuerverzinkung Temperaturen benötigen, die in der Nähe des Zink-Schmelzpunktes liegen. Die Hitzeeinwirkung auf den zur Verzinkung gelangenden Gegenstand und die Gefahr der hierdurch verursachten Veränderung der mechanischen Eigenschaften wird bei der elektrolytischen Verzinkung vermieden. Nach W. H. SWANGER und R. D. FRANCE²⁾ kann feuerverzinktes Eisen durch das Erwärmen und Abschrecken eine Verminderung seiner Dauerfestigkeit bis zu 40% erleiden.

e) Die Möglichkeit der sofortigen und verlustlosen In- und Außerbetriebsetzung galvanischer Verzinkungsanlagen durch das einfache Ein- und Ausschalten der Stromquelle bedeutet ebenfalls eine Ersparnis gegenüber den Verfahren, die eine längere Vorbereitungszeit für das Anheizen usw. benötigen.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 30 (1927) S. 87/9, 111/2.

²⁾ Bur. Stand. J. Res. 9 (1932) S. 9/24 (RP. 454).

f) Die Haftfestigkeit auf dem Grundmaterial, ein für die Qualität eines Zinkniederschlagess ausschlaggebender Faktor, ist bei der elektrolytischen Verzinkung weit besser als bei den anderen Verfahren. Nach Versuchen von BURGESS, den Überzug mittels eines aufgelöteten Bolzens abzureißen, benötigt ein elektrolytisch aufgebrachtener Niederschlag doppelt soviel Kraft wie ein im Tauchverfahren erzeugter. Die gemessenen Adhäsionskräfte betrugen im ersten Fall 33,6 kg/cm², im zweiten Fall dagegen nur 16,8 kg/cm². Selbst wenn man den Wert dieser Ergebnisse wegen der unzuverlässigen Versuchsanordnung (Hitzeinwirkung auf die Zinkschicht beim Auflöten) anzweifeln mag, ist doch als Bestätigung die Tatsache nicht wegzuleugnen, daß sich elektrolytisch verzinkte Bleche beim Ziehen, Biegen und Falzen besser verhalten als feuerverzinkte.

g) Die Entwicklung der neuzeitlichen galvanischen Verzinkungsmethoden hat es durch Verwendung geeigneter Elektrolytzusammensetzungen und der damit verbundenen Möglichkeit höherer Strombelastung mit sich gebracht, daß der Durchsatz einer galvanischen Verzinkungsanlage hinter dem einer gleichgroßen Feuerverzinkerei nicht zurücksteht.

4. Anwendungsgebiete der einzelnen Verzinkungsverfahren.

Die besprochenen vier Verfahren sind in der Art ihrer Durchführung so verschieden, daß dies als einer der Hauptgründe ihrer Eignung für bestimmte Zwecke angesehen werden kann.

Gebogene Rohre, die innen und außen verzinkt sein müssen, große Behälter, wie Badewannen und Eimer, bei welchen gleichzeitig ein Dichten der Falznähte und Nietränder erreicht werden soll, werden feuerverzinkt. Abgesehen davon, daß die gewünschte Wirkung im galvanischen Bade nicht zu erzielen ist, würde die dazu erforderliche peinliche Säuberung und Glättung der Oberfläche für die genannten Artikel zu teuer werden. Bleche dagegen, die man früher ausschließlich feuerverzinkte, werden heute bereits zu einem großen Teil elektrolytisch verzinkt. Wegen ihres ursprünglich gefälligeren Aussehens wurde die Feuerverzinkung vielfach vorgezogen. Seit Einführung der Glanzzinkbäder ist dieser Vorteil jedoch wettgemacht.

Das Spritzverfahren war besonders deshalb begrüßt worden, weil es die Verzinkung von Gußteilen in einfacher Weise gestattete, die mit Hilfe der Feuerverzinkung erst nach umständlichen und kostspieligen Vorarbeiten möglich war. Heute besteht auch für Gußteile die Möglichkeit der einwandfreien elektrolytischen Verzinkung. Als Vorteil der Spritzverzinkung bleibt bestehen, daß sie auf fertige Eisenkonstruktionen anwendbar ist, sowie auf Teile, für welche infolge ihrer Größe Verzinkungsbäder nicht gebaut werden können. Vielfach wird behauptet, daß gespritzte Zinküberzüge sich besonders gut als Untergrund für Lack- und Farbanstriche eignen, während Überzüge anderer Herkunft hierzu erst vorbehandelt bzw. aufgeraut werden müßten. Demgegenüber ist festzustellen, daß ein Teil der Großindustrie heute mit bestem Erfolg Anstriche sogar auf elektrolytische Glanzzinkniederschläge aufbringt.

Für alle Teile, die Gewinde oder kleinere Hohlräume aufweisen, ist die Überlegenheit der elektrolytischen Verzinkung ohne weiteres gegeben, da nur bei diesem Verfahren ein Zusetzen der Öffnungen vermieden werden kann. Während man früher stark profilierte Teile im Tauch- oder Spritzverfahren behandelte, stehen auch dafür heute gut geeignete galvanische Bäder mit vorzüglicher Streufähigkeit zur Verfügung.

Die Verzinkung auf elektrolytischem Wege läßt sich grundsätzlich überall da anwenden, wo bisher Cadmium verwendet wurde. Besonders geeignet sind Teile,

die lange Zeit in trockenen Räumen aufbewahrt oder gebraucht werden, z. B. Elektro- und Büroartikel, darüber hinaus Baubeschläge, Roll- und Schlittschuhteile, Skibindungsteile und vieles andere. Besonders wichtig ist die Verwendung im Flugzeug-, Kraftwagen- und Schiffsbau.

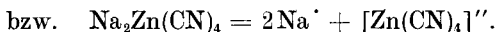
Die Verzinkung von Drähten, Bändern, Blechen und Rohren wird ihrer besonderen Wichtigkeit wegen in einem eigenen Abschnitt besprochen werden.

III. Die elektrolytische Abscheidung des Zinks.

1. Die Vorgänge an der Kathode.

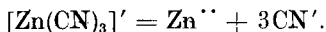
Für die Galvanotechnik spielt nur die Abscheidung aus Sulfat- bzw. Chloridlösungen, sowie aus cyanidischen Lösungen eine Rolle. Sämtliche weiteren Möglichkeiten, besonders für Zwecke der Gewinnung und Raffination, sind im GMELIN¹⁾ beschrieben.

Die Art der Abscheidung aus den beiden Elektrolytgruppen ist gekennzeichnet durch die Lage der Stromdichtepotentialkurven, wie sie aus Abb. 436²⁾ ersichtlich ist. Man sieht daraus, daß Zink aus Sulfatlösung fast ohne Polarisation abgeschieden wird, während die Abscheidung aus der Cyanidlösung stark verzögert verläuft. Dies ist der Grund für die bessere Streufähigkeit der letzteren Bäderart. Es handelt sich dabei vorzugsweise um Konzentrationspolarisation. Die Zersetzung erfolgt bekanntlich nach der Gleichung



Es sind vermutlich beide Komplexe vorhanden. Während man früher ausschließlich mit der zweiten Formel rechnete, haben Untersuchungen gezeigt, daß in manchen Fällen das Zink ganz oder teilweise als $\text{NaZn}(\text{CN})_3$ vorliegt. Das gleiche gilt für das entsprechende Cadmiumsalz.

Der Zinkkomplex zerfällt seinerseits zu einem außerordentlich kleinen Teil nach



Diese geringe Dissoziation bewirkt ein Verarmen der Kathodenschicht und damit das Auftreten der Konzentrationspolarisation. In gleicher Weise wie das Streuvermögen des Bades wird hierdurch die Korngröße beeinflusst. Cyanidische Bäder liefern deshalb schon ohne irgendwelche Zusätze glattere Niederschläge als Sulfat- oder Chloridbäder.

Das Problem der Wirkung von Gelatine und Aluminiumsalz im Zinksulfat- bzw. -chloridbad machte P. K. FRÖLICH³⁾ zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung. Er stellte dabei fest, daß die dicht an der Kathode befindliche Elektrolytschicht, die sog. Kathodenschicht, auf der der Kathode zugewendeten Seite eine geringere Wasserstoffionenkonzentration besitzt als die Hauptmenge der Lösung, nämlich einem p_{H} -Wert von etwa 5 oder darüber entsprechend. In der Kathodenschicht sammelt sich die Gelatine, die in der Lösung und in der der Lösung zugewendeten Seite der Kathodenschicht positiv geladen und basisch ist. Dagegen ist sie auf der „Innenseite“ der Schicht negativ geladen und sauer. Dieses eigentüm-

¹⁾ GMELIN (SV.) Zink.

²⁾ Aus H. BABLIK: Grundlagen des Verzinkens (SV.).

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 49 (1926) S. 395/416.

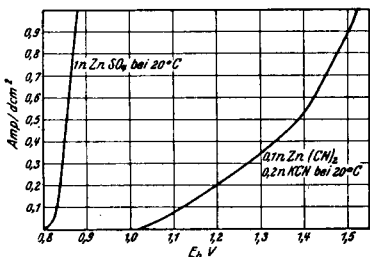


Abb. 436.

liche Verhalten ist damit zu erklären, daß ihr isoelektrischer Punkt bei p_H 4,7 liegt. Sie verhält sich also grundlegend anders als in sauren Kupferbädern. Auch die Wirkung des Aluminiumsulfats ist eine andere, da bei dem hohen p_H -Wert der inneren Kathodenschicht eine (wahrscheinlich kolloidale) Fällung von Aluminiumhydroxyd einsetzt. Der Einfluß der Gelatine ist demgemäß kein guter, sie bewirkt vielmehr Knospen- und Warzenbildung. Je niedriger der p_H -Wert, desto besser fallen bei Anwesenheit von Gelatine die Niederschläge aus, desto geringer wird jedoch die kathodische Stromausbeute. Aluminiumsalze steigern die Polarisierung an beiden Elektroden.

2. Stromdichte, Stromausbeute, Streuvermögen.

Das Bestreben, Bäder mit möglichst hundertprozentiger Stromausbeute zu entwickeln, muß sich im Falle des Zinks auf einzelne Bäderarten beschränken. Selbstverständlich soll die Stromausbeute nicht viel unter 100% bleiben, damit durch die Entwicklung von Wasserstoff kein Bruchigwerden des Materials eintritt. Andererseits liefern Glanzzinkbäder die besten Niederschläge beim Vorhandensein einer deutlichen Gasentwicklung an der Ware. Die Stromausbeute beträgt hierbei etwa 90–95% bei der für diese Verfahren als normal anzusehenden Stromdichte von 3 bis 5 A/dm². Die matt arbeitenden Zinkbäder dagegen vertragen im allgemeinen nur Stromdichten von 1–3 A/dm². In den Sulfatbädern liegt dabei die Stromausbeute bei annähernd 100%, man zieht deshalb diese Bäder für die matte Starkverzinkung vor.

Die matt arbeitenden Cyanidbäder besitzen bei der gleichen Stromdichte nur mehr eine Stromausbeute von 70 bis 80%, wobei die Gefahr des Spröde- und Bruchigwerdens des Eisens berücksichtigt werden muß. Es kann z. B. der Fall eintreten, daß Federn aus diesem Grunde nach der Verzinkung im cyanidischen Zinkbad bei der geringsten Beanspruchung wegen der starken Wasserstoffaufnahme brechen.

Über die Streufähigkeit ist im Teil I dieses Buches¹⁾ eingehend gesprochen worden. Mit dem Streuvermögen von Zinkbädern haben sich W. G. HORSCH und T. FUWA²⁾ sowie E. MANTZELL³⁾ beschäftigt.

IV. Saure Zinkbäder.

1. Einleitung.

Unter dem Begriff „saure Zinkbäder“ faßt man gewöhnlich alle nichtcyanidischen Zinkbäder zusammen, obwohl die Badlösungen in vielen Fällen durch Umsetzung von Zinksalzen mit Ätznatron oder Ammoniak alkalische Reaktion zeigen. Man ersetzt deshalb die genannte Bezeichnung besser durch „Bäder auf Sulfat- oder Chloridgrundlage“.

Bei der Neuerrichtung einer Verzinkungsanlage taucht die Frage auf, welcher Elektrolyt sich für den vorliegenden Zweck am besten eignet. In den meisten Fällen ist die Entscheidung leicht zu treffen. Ist man sich einmal durchaus nicht klar, was zu tun ist, so wende man sich an eine galvanotechnische Fachfirma unter Einsendung von Mustern, um dieser die Möglichkeit zum probeweisen Bearbeiten zu geben.

Sollen Teile, vom Aussehen unabhängig, nur zu Rostschutzzwecken verzinkt werden, so stehen sämtliche Bäder zur Verfügung. Man wird hier vielfach das Sulfatbad wählen, weil dessen Stromausbeute praktisch 100% beträgt, und weil es Teile mit roher Oberfläche, auch solche aus Gußeisen, leichter deckt als ein cyanidisches Bad. Die hohe Stromausbeute spricht ebenfalls, wenn auch nicht aus wirt-

¹⁾ Siehe S. 36.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 41 (1922) S. 363/88.

³⁾ Z. Elektrochem. 42 (1936) S. 303/15.

schaftlichen Erwägungen heraus, für die Verwendung des Sulfatbades bei der Verzinkung von Federn, die im cyanidischen Bade durch die Wasserstoffaufnahme spröde und brüchig werden würden. Auch für das Auftragen sehr starker Zinkschichten wird das Sulfatbad bevorzugt.

Dagegen weisen die cyanidischen Bäder durchweg eine wesentlich bessere Streufähigkeit auf und sind deshalb zur Verzinkung profilierter Teile besser geeignet. Auch ist die Kristallstruktur des Niederschlages feiner.

Kommt dem Aussehen der Zinküberzüge Bedeutung zu, so wird man den Glanzzinkbädern den Vorzug geben, die mit einer ausgezeichneten Streufähigkeit den hohen Glanz der Niederschläge verbinden, wodurch Nacharbeit und Kosten an Polierlöhnen und -material gespart werden.

Über die Korrosionsbeständigkeit der aus den verschiedenen Bädern stammenden Niederschläge bestehen zwar Meinungsverschiedenheiten, die Unterschiede können jedoch nur gering sein, vorausgesetzt, daß reines Zink abgeschieden wurde. Enthält der Niederschlag dagegen Quecksilber, so sind die Bedingungen völlig andere, und die Erfahrungen erbringen die widersprechendsten Ergebnisse. Während einige Forscher dem Quecksilber eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit des Zinks zuschreiben, zeigen andere gerade das Gegenteil, indem quecksilberhaltige Niederschläge im Korrosionsprüfgerät ungleich schneller korrodieren als solche ohne Quecksilber.

Quecksilber wird den Bädern zugesetzt zur Verbesserung der Streufähigkeit und zum Aufhellen der Niederschläge. Es darf in allen den Fällen nicht verwendet werden, wo die verzinkten Eisenteile mit Aluminium oder dessen Legierungen verbunden werden sollen, andernfalls wird durch die sofort einsetzende Korrosion die natürliche oder künstliche Oxydhaut des Aluminiums beschädigt, das Quecksilber kommt in Berührung mit dem Aluminium und amalgamiert dieses, d. h. es führt zur Zerstörung des Stückes.

Dieser Umstand wirkt sich zugunsten der Glanzzinkbäder aus, die, bis auf einzelne, quecksilberfrei präpariert und trotzdem den Bädern alter Zusammensetzung in fast jeder Hinsicht überlegen sind.

In den folgenden Kapiteln sollen einige Beispiele für die einzelnen Badtypen in ihrer Zusammensetzung besprochen werden.

2. Matt arbeitende Bäder.

Bereits eine starke Zinksulfatlösung ist zum Abscheiden zusammenhängender Zinkniederschläge geeignet. Man setzt jedoch in den meisten Fällen ein Leitsalz, z. B. Ammonsulfat, zur Verbesserung der Leitfähigkeit und dadurch zur Verringerung der Badspannung zu. Die Zugabe von Borsäure beruht auf der Pufferwirkung dieser Substanz, sie dient demnach zum Konstanthalten der p_H -Zahl. Ein einfaches Bad, welches auf flachen Gegenständen durchaus brauchbare Niederschläge liefert, hat beispielsweise folgende Zusammensetzung:

Zinksulfat	150 g/l
Ammonsulfat	50 g/l
Borsäure	10 g/l.

Stromdichte A/dm ²	Badspannung ($l = 15$ cm) V	Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l in V
0,3	1,0	0,25
0,5	1,4	0,41
0,75	1,9	0,61
1,0	2,5	0,83

Badtemperatur	15–20°
Konzentration	14,5° Bé
pH-Wert	4,0–4,2
Spez. Badwiderstand	1,62 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,0198
Stromausbeute	100%
Niederschlagsstärke bei 1 A/dm ²	0,0174 mm/h.

Für die Abscheidung starker Niederschläge in kurzer Zeit empfiehlt es sich, Bäder mit einem höheren Metallgehalt zu verwenden. Die höchstmögliche Konzentration an Zink liegt im Sulfatbad theoretisch bei nahezu 200 g/l, entsprechend einer Menge aufgelösten Zinksulfats von rund 850 g/l. H. PAWECK, der sich bereits früher erfolgreich mit der Vervollkommnung der Verzinkungselemente beschäftigte, gibt in seiner Arbeit über die Schnellverzinkung¹⁾ als Badzusammensetzung an:

Metallisches Zink	100 g/l
= Zinksulfat krist.	440 g/l
Schwefelsäure	1 g/l
Borsäure	20 g/l.

Er arbeitete in diesem Bade mit einer Stromdichte von 10–50 A/dm² und unter den geeignetsten Arbeitsbedingungen, um pro m² Kathodenfläche etwa 114,5 g Zink bei etwa 92% Stromausbeute niederzuschlagen. Bei einer Badtemperatur von 30–40° gelang es, diese Verzinkung in einer Minute und zwanzig Sekunden durchzuführen. Dabei wurden Badzusammensetzung und sonstige Bedingungen so gewählt, daß die Konstanz der Badzusammensetzung gewahrt blieb und eine wirtschaftliche Verzinkung gewährleistet war.

Nach LANGBEIN arbeitet ein Bad der folgenden Zusammensetzung sehr verläßlich und zeichnet sich dabei durch einen geringen Badwiderstand aus:

Zinksulfat krist.	200 g/l
Natriumsulfat krist.	40 g/l
Zinkchlorid	10 g/l
Borsäure	5 g/l.

Das Bad eignet sich besonders zur Verzinkung von Blechen.

Zur Erzeugung besonders starker Zinkniederschläge ist es notwendig, darauf zu achten, daß alle Umstände vermieden werden, die eine schwammige Abscheidung des Zinks begünstigen. Über die Ursachen dieser Abscheidungsform haben sich F. MYLIUS und O. FROMM²⁾ sowie F. FOERSTER und O. GÜNTHER³⁾ geäußert. Näheres hierüber ist im theoretischen Teil, Abschnitt Kristallwachstum, ausgeführt⁴⁾.

Den Bädern der oben geschilderten einfachen Zusammensetzung fügte man nun Aluminium- und Magnesiumsalze zu, deren Zweck die Besserung des Niederschlages und Erhöhung der Leitfähigkeit sein sollte. Von „Glanzmitteln“ im heutigen Sinne kann man hier noch nicht reden. Nachstehend ein Beispiel:

Zinksulfat krist.	300 g/l
Aluminiumsulfat	70 g/l
Natriumsulfat	28 g/l
Borsäure	35 g/l.

In diesem Bad, dessen Säuregrad durch Zugabe von Schwefelsäure konstant gehalten werden muß, können Stromdichten bis zu 3 A/dm² angewendet werden, bei Temperaturerhöhung und Badbewegung sogar noch wesentlich höhere.

¹⁾ H. PAWECK u. J. SEIHSER: Cbl. Hütten Walzw. 31 (1927) S. 305/10, 322/5.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 9 (1895) S. 165.

³⁾ Z. Elektrochem. 5 (1898/9) S. 16/23.

— ⁴⁾ Siehe S. 52.

Der British Thomson-Houston-Co., London, ist mit dem E. P. 233354¹⁾ die Zugabe von Chromsulfat oder Chromalaun geschützt. Die angegebene Zusammensetzung lautet:

Zinksulfat krist.	200 g/l
Chromalaun	150 g/l
Gelatine	2,5 g/l.

O. BORNHAUSER²⁾ hatte bestätigt gefunden, daß ammoniakalisch gemachte Zinksulfatbäder Niederschläge besonders guter Struktur liefern. Wegen der Geruchsbelästigung und des Anodenverschleißes ist ein solches Bad jedoch nicht einzuführen. Er entdeckte nun die Ersetzbarkeit des Ammoniaks durch Harnstoff und ließ sich diese Zugabe schützen.

Beispiel:

Zinksulfat krist.	287 g/l
Harnstoff	360 g/l
Ammonchlorid	53 g/l.

Die Stromausbeute dieses Bades liegt bei 100%, die anzuwendende Höchststromdichte bei 7,5 A/dm².

Die Zugabe von Quecksilber zum Zinksulfatbad erfolgt in Form von Sublimat in Mengen von 0,5 bis maximal 1,5 g/l. Über die Wirkung ist in den vorhergehenden Kapiteln bereits gesprochen worden.

Andere saure Zinkbäder haben sich in der Praxis nicht einführen können. Lediglich von theoretischem Interesse ist eine Badzusammensetzung nach H. GÖCKEL³⁾, welcher als Grundlage Thioharnstoff wählte:

Thioharnstoff	20 g/l
Zinksulfat	15 g/l
Ammonacetat	20 g/l.

Da die anwendbare Stromdichte nur 0,2 A/dm² beträgt, dürfte das Verfahren für normale galvanotechnische Zwecke keine Bedeutung erlangen.

Ein alkalisches Zinkchloridbad empfiehlt LANGBEIN mit folgender Zusammensetzung:

Zinkchlorid	10 g/l
Ätzkali	50 g/l
Ammonchlorid	20 g/l.

Das Bad besitzt ein gutes Streuvermögen, liefert aber dunkle Niederschläge.

Mit der Frage der Fremdmetallverunreinigungen in Sulfatbädern hat sich J. T. ELLSWORTH⁴⁾ beschäftigt. Er untersuchte besonders ihre Auswirkung bei Niederschlagszeiten von 24 und 48 Stunden und machte folgende Beobachtungen:

Kupfer	ist in Mengen bis zu 0,02 g/l ohne nennenswerten Einfluß, darüber hinaus verursacht es Knospenbildung und Dunkelfärbung des Niederschlages.
Mangan	hat eine zulässige Höchstgrenze von 1,0 g/l. Bei höheren Gehalten bildet sich anodisch Mangandioxyd, das an die Kathode geschwemmt wird, dort einwächst und zu Unregelmäßigkeiten im Niederschlag Anlaß gibt. Bei 12–14 g/l Mn soll die Zinkabscheidung aufhören.
Cadmium	wird mit ausgeschieden. Im Gegensatz zu den cyanidischen Glanzzinkbädern wirken sich Mengen bis zu 0,5 g/l sogar günstig aus.
Eisen	ist bis 0,05 g/l unschädlich; größere Mengen beeinträchtigen die Stromausbeute, da Strom zu Oxydation und Reduktion verbraucht wird.

¹⁾ Vom 1. 5. 1925; Prior. v. 2. 5. 1924.

²⁾ F. P. 789076 v. 21. 7. 1934.

³⁾ DRP. 637648 v. 25. 4. 1930; F. P. 715786 v. 21. 4. 1931.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 42 (1922) S. 63/78.

- Antimon ist Gift für Zinksulfatbäder. Schon Mengen von mehr als 0,001 g/l rufen Bildung von nadeligen Auswüchsen hervor und beeinträchtigen die Härte der Niederschläge, sowie die Stromausbeute.
- Kobalt ähnelt in seiner Wirkung dem Eisen und Mangan. Bei Anwesenheit von mehr als 0,012 g/l führt es zur Bildung kleiner Knötchen.

3. Versuche zur Verbesserung des Niederschlages.

Zweck dieser Zusätze war in erster Linie das Erreichen eines betriebssicheren Bades in bezug auf Glätte und Gleichmäßigkeit der Niederschläge, Vermeidung von Schwambildung und Knospen auch bei höheren Stromdichten und nicht zuletzt die Abscheidung glänzender Zinkniederschläge ohne mechanische Nachbehandlung. Die Versuche hierzu wurden zunächst auf sogenannte saure Bäder, also Bäder auf Sulfat- oder Chloridbasis, beschränkt wegen der noch geringen Anwendung der cyanidischen Zinkbäder. Der Erfolg war in den meisten Fällen ein Halbglanz, meist von mangelhafter Konstanz der Badlösung begleitet, stets jedoch so, daß sich das betreffende Bad einen Eingang in die Praxis größeren Maßstabes nicht verschaffen konnte.

Von den zuerst angewandten Verbesserungsmitteln ist das Aluminiumsulfat als fester Bestandteil in fast sämtliche Sulfatbäder übernommen worden. SCHAAG, ALEXANDER und andere zeigten, daß Zugaben von Aluminium- oder Magnesiumsalzen den Zinkniederschlag deutlich verbessern, sie erreichten eine schwammfreie Abscheidung und damit einen glatten und hellen Niederschlag. Gegen die weitverbreitete Ansicht, daß sich diese Metalle mit dem Zink zusammen kathodisch ausscheiden, sprechen vom Verfasser durchgeführte analytische Untersuchungen, die nur Spuren der betreffenden Metalle im Niederschlag erkennen ließen. Diese Spuren aber sind den stets vorhandenen Elektrolyteinschlüssen zuzuschreiben. Auf die erwähnte Mitabscheidung des Aluminiums wurde R. FALK unter dem 4. 12. 1887 das DRP. 47457 erteilt. Er versprach sich laut Patentschrift von dem Zusatz eine erhebliche Härte des Niederschlages und eine damit verbundene bessere Polierfähigkeit.

I. SZIRMAX und L. VON KOLLERICH in Budapest nahmen 1900 ein Patent¹⁾ auf den Zusatz von „Magnalium-Sulfat“, eine in Schwefelsäure gelöste Legierung von Aluminium mit 15% Magnesium. Der Effekt dieses Zusatzes ist naturgemäß kein anderer als bei Verwendung eines Gemisches entsprechender Mengen von Aluminiumsulfat und Magnesiumsulfat. Ein Fortschritt gegenüber früheren Bädern kann demnach nur der zusätzlichen Anwendung von Dextrose zugeschrieben werden. Als Stromverhältnisse wurden genannt 1 A/dm² und 4–4,5 V. Das Bad enthielt

Zinksulfat	130 g/l
Magnaliumsulfat	5–10 g/l
Dextrose (Traubenzucker) . . .	3 g/l.

SH. O. COWPER-COLES erhielt glänzende Niederschläge aus einer Lösung von

Zinksulfat	250 g/l
Eisensulfat	30 g/l.

Der Effekt, welcher im Gegensatz zu der Beobachtung steht, daß geringe Eisensmengen die Zinkniederschläge dunkelgrau färben, beruht vermutlich auf einer der hohen Eisenkonzentration zuzuschreibenden Abscheidung einer Zink-Eisen-Legierung.

Von E. GOLDBERG²⁾ wurde ein Pyridinzusatz zu Zinkbädern empfohlen, und es hat sich gezeigt, daß derartige Bäder ein gutes Streuvermögen besitzen und die zu

¹⁾ E. P. 19659 v. 2. 11. 1900.

²⁾ DRP. 151336 v. 13. 2. 1902; A. P. 733028 v. 7. 7. 1903.

verzinkenden Eisenteile, auch Gußeisen, schnell und gleichmäßig decken. Zur Bereitung des Bades werden 10 g Zinkchlorid und 10 g Pyridin in ungefähr 1 Liter Wasser gelöst und mit so viel Salzsäure versetzt, daß das entstehende Doppelsalz wieder gelöst ist. Die Stromdichte soll 0,2 A/dm² betragen. Interessant ist dieses Bad insofern, als es wohl das zinkärmste Bad ist, welches tatsächlich gute Niederschläge liefert.

J. MEURANT erhielt das DRP. 154492 vom 30. 6. 1900 auf die Zugabe einer Gummiart (arab. Gummi oder Kirschgummi o. dgl.) zu einem Chloridbad. Der besondere Vorteil soll darin liegen, daß ein solches Bad nur 0,25–0,75 V Badspannung benötigt.

Den Zusatz von Glukosiden hat sich A. CLASSEN mit dem DRP. 183972 vom 3. 2. 1905 schützen lassen. Er setzte einem Bade der Zusammensetzung

Zinksulfat	200 g/l
Natriumsulfat calc.	40 g/l
Zinkchlorid	10 g/l
Borsäure	5 g/l.

Süßholzextrakt zu, welches durch dreimaliges Kochen von 50 g geraspelttem Süßholz mit je 400 g Wasser erhalten wurde. Das Extrakt wird mit dem Bade vermischt und aufgeköcht. Die anfänglich tatsächlich vorhandene Glanzwirkung läßt jedoch allmählich nach und ist nicht, wie bei den modernen Glanzzinkbädern üblich, durch Ersetzen des Glanzmittels wiederherzustellen.

Im Jahre 1914 untersuchten O. P. WATTS und A. C. SHAPE¹⁾ eine große Anzahl organischer Substanzen auf ihre Eignung, den Ausfall der Niederschläge in Zinksulfatbädern zu verbessern. Sie arbeiteten in einer leicht angesäuerten 25prozentigen Zinksulfatlösung bei 22° und 1,1 A/dm² mit einer Verzinkungsdauer von jeweils 2 Stunden. Der Zusatz wurde stets in einer Menge von 1 g/l zugegeben. Als gut befunden wurden in der Reihenfolge abnehmender Wirkung β -Naphthol, Pyrogallol und Eikonogen²⁾.

Auch M. R. THOMPSON³⁾ beschäftigte sich mit diesen Fragen. Eine Verbesserung der Streufähigkeit dieser Bäder ist nach seinen Ergebnissen nicht oder nur wenig möglich wegen der geringen kathodischen Polarisation. Im einzelnen fand er:

1. Der günstigste p_H -Bereich liegt für saure Zinkbäder bei 3,5–4,5.
2. Aluminiumsalze wirken als Puffer und machen den Niederschlag heller und glatter.
3. Eine leichte Steigerung der Polarisation und Streufähigkeit ist durch Zusatz von Dextrin, Glycerin oder β -Naphthol zu erreichen; die Niederschläge werden dabei glatter, aber, besonders bei Dextrin, dunkler.
4. Durch Erhöhung der Leitfähigkeit (Chlorid statt Sulfat, viel Leitsalz) ist es möglich, hohe Stromdichten anzuwenden.
5. Bei hoher Stromdichte, niedriger p_H -Zahl und Anwesenheit von Zusatzstoffen abgeschiedenes Zink ist zusammenhängend und feinkristallin.
6. Ein hierfür geeignetes Bad setzt sich zusammen aus

Zinkchlorid	136 g/l
Natriumchlorid	234 g/l
Aluminiumchlorid	20 g/l.

7. Die in diesem Bade anwendbare Stromdichte beträgt in unbewegten Bädern bis 5 A/dm² auf nicht allzu profilierten Teilen, in bewegten Bädern oder bei bewegter Kathode sogar 10–15 A/dm².

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 25 (1914) S. 291/6.

²⁾ Eikonogen: ein in USA. patentierter photographischer Entwickler.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 50 (1926) S. 193/228.

Nach einer Mitteilung von S. CHELIMSKAJA¹⁾ wird in Rußland noch heute ein Bad aus Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Borsäure und Süßholzextrakt verwendet, welches bei 1–1,5 A/dm² und Raumtemperatur glänzende Niederschläge liefern soll. Der Niederschlag wird besonders zur nachfolgenden Schwarzvernicklung empfohlen.

Das F. P. 661863 (1928)²⁾ schützt Q. MARINO den Zusatz von Alkaliborbenzoat zum Verhindern von Zinkoxydbildung, sowie von Glycerin bzw. Glyceroborat zur Erzielung glatter und Dextrin bzw. Glucose zum Erreichen glänzender Niederschläge.

Wie man sieht, sind die Bemühungen, aus schwachsauren Elektrolyten glänzende Niederschläge zu erzeugen, bis in die jüngste Zeit fortgesetzt worden, um den Vorteil des schnelleren Deckens des Grundmetalls (auch Gußeisen) mit dem des Einsparens nachträglicher Polierarbeit zu verbinden. Die erzielten Erfolge der zum Teil noch heute im Handel befindlichen Bäder sind allerdings mit den aus cyanidischen Bädern erhaltenen Niederschlägen nicht zu vergleichen.

V. Cyanidische Zinkbäder.

1. Matt arbeitende Bäder.

Cyanidische Bäder benutzte man früher ausschließlich zur Vorverzinkung stark profilierter Gegenstände, welche anschließend in Sulfatbädern nachverzinkt werden sollten. Die Bäder wurden zuerst aus Zinksulfat und Cyannatrium unter Zusatz von Ätznatron hergestellt. Da sich das Bad hierbei unnötigerweise mit Glaubersalz anreicherte, kam man davon ab, ging auf Zinkoxyd über und präpariert neuerdings wohl durchweg die cyanidischen Zinkbäder mit den Ausgangsstoffen Cyanzink, Cyannatrium und Ätznatron.

Nach einem Patent des Verfassers³⁾ wird derartigen Bädern Cyanquecksilberkalium zugesetzt, wie folgendes Beispiel zeigt:

Cyanzinkkalium	45 g/l
Cyankalium	15 g/l
Natriumchlorid	20 g/l
Ätznatron	20 g/l
Cyanquecksilberkalium	2 g/l.

Die Badspannung beträgt 2–3 V.

Eine andere Form der Quecksilberzugabe wählte E. E. HALLS⁴⁾, der amalgamierte Zinkanoden in einem normal zusammengesetzten cyanidischen Zinkbade verwendete. Er arbeitete bei Zimmertemperatur, ohne Badbewegung, mit Stromdichten von 4–5 A/dm² und erhielt gleichmäßige Niederschläge bei normaler Anodenlöslichkeit.

Die Versuche, die Vorteile des cyanidischen Bades zur Schaffung von Glanzzinkelektrolyten auszunutzen, setzten sofort ein, als man erkannt hatte, daß es auch ohne Quecksilber möglich ist, helle und glatte Niederschläge zu erhalten, die zum Teil sogar durch eine nachfolgende Tauchbehandlung (bright dip) auf einen gewissen Glanz gebracht werden konnten. Man zog die gesamte organische und anorganische Chemie heran, um wirkliche „Glanz-zinkbäder“ zu finden.

Diese Versuche, welche größtenteils von Firmen der amerikanischen Großindustrie durchgeführt wurden, haben dann auch zu guten Resultaten geführt und über-

¹⁾ Korrosion u. Metallsch. 14 (1938) S. 403, Ref. a. Opt. mech. Ind. (russ.) 8 (1938) S. 21/3.

²⁾ = E. P. 305035 v. 28. 1. 1929, Prior. 28. 1. 1928.

³⁾ W. PFANHAUSER: Oc. P. 11667 v. 15. 12. 1902.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 42 (1933) S. 261.

raschenderweise eine große Anzahl brauchbarer Elektrolytkompositionen ergeben, die von den betreffenden Firmen sogleich unter Patentschutz gestellt wurden.

Bevor auf diese Bäder im einzelnen eingegangen werden soll, muß eine Vorbedingung für die Abscheidung glänzender Zinkniederschläge näher erörtert werden: die absolute Reinheit der Badlösung.

2. Reinheit und Reinigung der Badlösung.

Welchen Einfluß die chemische Sauberkeit der Badlösung auf die Verzinkungsergebnisse besitzt, kann am besten der ermesen, der sogleich nach Bekanntwerden der ersten amerikanischen Badzusammensetzungen entsprechende Versuche mit den in der deutschen Galvanotechnik üblichen Salzen durchführte. Die Verschiedenheit der Herstellung dieser Salze bewirkt naturgemäß eine mehr oder minder vollständige Befreiung von den vorhandenen Fremdstoffen. Dieser Umstand kann sich aber auf den Ausfall der Verzinkung so verheerend auswirken, daß im ersten Augenblick ernste Zweifel an den in der Patentschrift gemachten Angaben auftreten können. Oft gelingt es erst bei Verwendung reiner Substanzen, den geschilderten Effekt zu reproduzieren. Selbstverständlich müssen beim Betrieb eines solchen Bades auch fernerhin sämtliche Faktoren ausgeschaltet werden, die das Bad von neuem verunreinigen können. Es dürfen demnach auch nur reinste Anoden Verwendung finden.

Die Möglichkeit, Zinkniederschläge durch Tauchen in bestimmte Glanzbeizen auf Glanz zu bringen, besteht auch nur bei völlig reinen Niederschlägen, die wiederum nur in reinsten Lösungen hergestellt werden können. Bei Verwendung einer solchen reinen oder gereinigten Lösung zeigt sich überraschenderweise, daß diese überhaupt einen wesentlich helleren und gleichmäßigeren Niederschlag liefert als eine andere, bei welcher dieser Punkt nicht besonders beachtet wurde. Bei Verschiebung des Verhältnisses der Bestandteile kann man sogar auf einen Niederschlag kommen, dessen Aussehen bereits erkennen läßt, daß er sich für die nachfolgende Glanzbeize eignet.

Nach einem Patent der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. ROESSLER, Frankfurt (F. P. 810353 vom 25. 1. 1936)¹⁾ ist es sogar möglich, aus einer vorher gereinigten cyanidischen Badlösung unter Verwendung von Stromdichten bis zu 10 A/dm² bei Temperaturen von 60–80° duktile Niederschläge für galvanoplastische Zwecke abzuschneiden.

Die Reinigung selbst kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden. In manchen Fällen läßt sich die vorhandene Verunreinigung auf dem Wege des Durcharbeitens mit Stromdichten von 1–2 A/dm² entfernen, jedoch muß dieses Durcharbeiten mehrere Stunden dauern. Sicherer ist die chemische Ausfällung der betreffenden Fremdmetalle. Als besonders gefährlich für die Glanzverzinkung erkannt sind Blei, Kupfer und Cadmium, doch bewirken auch größere Mengen Zinn, Antimon und Arsen dunkle und fleckige Niederschläge. Zum Zwecke des chemischen Ausfällens der Fremdmetalle setzt man entweder Zinkstaub zu, welcher die schädlichen Metalle auszementiert, oder ein Alkalisulfid, welches diese Metalle als Schwefelverbindungen ausfällt. Diese Reinigungsverfahren sind ebenfalls durch Patente geschützt. Während die Entfernung des Bleis und Cadmiums schnell und quantitativ verläuft, läßt sich das Kupfer wegen der Stabilität des Kupfercyanokomplexes nur schwer und unvollständig aus der Lösung ausfällen. Es muß deshalb darauf geachtet werden, daß jede Möglichkeit, Glanzzinkbäder mit Kupfer zu verunreinigen, ausgeschaltet ist.

¹⁾ = A. P. 2075623 v. 30. 3. 1937.

Einige Glanzzinkbäder sprechen auch auf Nickel an, welches doch in anderen Bädern als Glanzmittel empfohlen wird. Es wurde festgestellt, daß Mengen von mehr als 0,2 g/l Nickel den Ausfall der Niederschläge störend beeinflussen, während 0,5 g/l zu grauen und matten Niederschlägen führen. Aus diesen Bädern läßt sich Nickel auf dem Wege des Durcharbeitens mit hohen Stromdichten (etwa 5 A/dm²) bis unter die Grenze seiner Schädlichkeit entfernen.

3. Glanzzinkbäder.

C. J. Wernlund¹⁾ gab 1921 eine Übersicht über die vorliegenden Arbeiten und untersuchte selbst Bäder und Niederschläge verschiedener Art. Als Ergebnis wird die folgende „ideale“ Zusammensetzung genannt:

Cyanzink	60 g/l
Cyannatrium	52,5 g/l
Ätznatron	7,5–15 g/l
Natriumcarbonat	30 g/l
Natriumfluorid	7,5 g/l
Zucker	7,5 g/l
Gummi arabicum	1,1 g/l
Badtemperatur	40–50°
Spannung	3–5 V.

Ausgehend von dem oben erläuterten Begriff der Reinheit der Badlösung wurde von der Firma Roessler und Hasslacher Chem. Co. ein Zinkbad auf den Markt gebracht, welches helle und glatte Niederschläge liefert, denen durch nachträgliche Tauchbehandlung ein glänzendes Aussehen verliehen werden kann. Vor allem beseitigt die Nachbehandlung den leicht auftretenden gelben Schleier auf den Warenteilen. Dieses Bad erfreut sich noch heute in Amerika großer Beliebtheit und wird in bedeutenden automatischen Anlagen verwendet.

Die Reinigung wird durch Zusatz von Natriumbisulfit und Natriumsulfid beim Ansatz bewirkt. Die Stromverhältnisse sind:

kathodische Stromdichte im ruhenden Bad . .	1–6 A/dm ²
Spannung	1,3–3,5 V
Temperatur	20–45°
anodische Stromausbeute	100%
kathodische Stromausbeute	60–95%.

Die nachträgliche Glanzbeize besteht meist aus 0,25–0,5proz. Salpetersäure oder aus Chromsäure (50–150 g/l) und Schwefelsäure (1–2 cm³/l von 66° Bé).

Gleichfalls mit einer Glanzbeize arbeitet die Brit. Thomson Houston Co., welche in einem Bade laut E.P. 470 624²⁾ mit

Cyannatrium	75 g/l
Ätznatron	60–75 g/l
Cyanzink	60–75 g/l
Natriumthiosulfat	5 g/l

bei Stromdichten von 1,5–3 A/dm² Zinkniederschläge herstellt.

Auch das E.P. 490 145³⁾ schützt den Zusatz von Natriumthiosulfat, besonders für Trommelbäder. Von einer Glanzbeize ist hier nichts erwähnt.

Das A.P. 2109887 vom 1. 3. 1938 von V. MATACOTTI behandelt den Zusatz verschiedener Ketone, die z. T. vorher durch eine chemische Behandlung mit Schwe-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 257/85.

²⁾ Vom 9. 3. 1937; A. Prior. vom 10. 3. 1936.

³⁾ Vom 9. 2. 1937; V. HOFFMAN, Cleveland.

felsäure, Salzsäure, Natronlauge oder ähnlichem künstlich gealtert wurden, was einem Durcharbeiten des Bades entsprechen soll. Die Behandlung wird entweder ohne Strom für 24 Stunden mit 2–5proz. Schwefelsäure durchgeführt oder elektrolytisch für 2–3 Stunden. Das Produkt gibt man direkt dem Zinkbade zu. Als Beispiel für die Zusatzmenge wird angegeben für Methyl-Äthyl-Keton $25 \text{ cm}^3/\text{l}$, für denselben, jedoch der Spezialbehandlung unterworfenen Stoff $10 \text{ cm}^3/\text{l}$.

Mit dem A.P. 2143761¹⁾ wird die Zugabe von Nickelsulfat in Mengen von 1,5 bis $7,5 \text{ g/l}$ in Anwesenheit von Sulfit und Thiosulfat geschützt.

Schwefelkohlenstoff wurde analog seiner Verwendung in Silberbädern ebenfalls als Zusatz zu Zinkbädern vorgeschlagen, scheidet jedoch wegen der damit verbundenen Geruchsbelästigung von der praktischen Verwendung aus.

Mit dem DRP. 669251 vom 25. 2. 1937 ist der Argus Motoren GmbH., Berlin, die Zugabe eines Amins, z. B. Phenylendiamin, geschützt. Zum Einarbeiten ist es nötig, das Bad einige Tage durchzuarbeiten.

Ein weiteres in Amerika eingeführtes Verfahren ist der Mazic-Prozeß der Hanson-van Winkle-Munning Co.; Genaueres über das Glanzmittel ist nicht bekannt. Das Bad arbeitet ruhend mit $4\text{--}5 \text{ A/dm}^2$ und $3\text{--}4 \text{ V}$, in der Trommel mit $10\text{--}12 \text{ V}$ unter Kühlung. Auch hiernach wird ein Glanztauchbad empfohlen.

Die Gesellschaft E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, ist ebenfalls im Besitz einer Reihe von Patenten, die eine tatsächlich hochglänzende Zinkabscheidung zum Gegenstand haben. Vorbedingung ist auch hier die Reinheit der Badlösung, die auf den verschiedenen oben genannten Wegen zu erreichen ist. Auch die Nachbehandlung ist geblieben, um die verschiedentlich auftretenden Schleier zu beseitigen. Interessant ist, daß die hervorragende Glanzwirkung dieser Bäder nicht allein auf dem Vorhandensein eines organischen Glanzmittels beruht, sondern daß der letzte Effekt erst durch die Anwesenheit bestimmter Schwermetalle hervorgerufen wird. Es ist die Eigenart dieser Glanzzinkbäder, gegen eine Reihe von Schwermetallen ausgesprochen empfindlich zu sein, während andere den Glanz der Niederschläge erhöhen. Dies tun laut Patentschrift die Metalle der VI. bis VIII. Gruppe des periodischen Systems der Elemente. Als organische Glanzbildner werden oxyheterocyclische Verbindungen genannt, das sind aromatische Verbindungen mit einem Ring, der außer Kohlenstoffatomen noch Sauerstoffatome enthält. Selbstverständlich besitzen nicht alle hierzu gehörigen Stoffe die gewünschte Eigenschaft in gleichem Maße, es sind vielmehr deutliche Unterschiede festzustellen. Am besten hat sich bisher das Piperonal gezeigt. Die Verfahren sind inzwischen auch in Deutschland und vielen anderen Ländern unter Schutz gestellt worden²⁾. Ihnen liegen hauptsächlich die amerikanischen Patente 2075623³⁾, 2080479⁴⁾, 2080483⁵⁾ und 2080520⁶⁾ zugrunde.

In diesem Zusammenhang sei noch ein Wort zu den sogenannten „Blankzinkbädern“ gesagt. Einige Zeit nach Einführung der Glanzverzinkung entstanden aus dem Bestreben Einzelner heraus, auch ein hell und glatt arbeitendes Zinkbad zu besitzen, Bäder, für die das im Abschnitt „Reinheit der Badlösung“ Gesagte gilt. Es sind also im allgemeinen normal zusammengesetzte Zinkbäder, deren hervorstechendes Merkmal die Abwesenheit störender Fremdmetalle ist. Inwieweit durch die erforderliche Ausfällung der Fremdmetalle Schutzrechte berührt werden, soll

¹⁾ Vom 10. 1. 1939; L. CAMEL.

²⁾ Die Lieferung derartiger Glanzzinkbäder erfolgt auf Grund vertraglicher Abmachungen durch die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig und die Schering A.-G., Berlin.

³⁾ Vom 30. 3. 1937; Erf. F. OPLINGER.

⁴⁾ Vom 18. 5. 1937; Erf. E. F. HOFF.

⁵⁾ Vom 18. 5. 1937; Erf. R. O. HULL.

⁶⁾ Vom 18. 5. 1937; Erf. L. R. WESTBROOK.

dahingestellt bleiben. Tatsache ist, daß eine große Anzahl Firmen sich diese wichtige Erkenntnis zunutze machte und daraufhin Bäder präparierte, deren Niederschläge sich beim besten Willen nicht als glänzend bezeichnen lassen, besonders wenn man Proben wirklicher Glanzzinküberzüge damit vergleicht. Daher der bescheidenere Name „Blankzink“. Heute sind diese Blankzinkbäder zu einer wertvollen Ergänzung geworden, da die Praxis inzwischen gezeigt hat, daß für manche Teile, die einen ganz besonderen Spiegelglanz erhalten sollen, auch Glanzzinkniederschläge nachgeschwabbelt werden müssen. Vielfach wird in solchen Fällen das Blankzinkbad gewählt, welches keinen Zusatz von Glanzmitteln benötigt und sich in manchen Fällen apparativ einfacher gestalten läßt. Als Anlaufschutz erhalten solche nachgeglänzten Teile, die ein chromähnliches Aussehen aufweisen, einen Klarlacküberzug. Vielfach werden auch blankverzinkte Teile nach dem Polieren cyanidisch verkupfert oder vermessingt und zusätzlich verchromt, eine Arbeitsweise, die für die Fahrrad- und Automobilindustrie Bedeutung besitzt.

VI. Zinklegierungen.

Dem Sinne des Patentanspruchs nach gehört hierzu das früher zitierte Patent von FALK aus dem Jahre 1887 über die gleichzeitige Abscheidung von Zink und Aluminium. Wir hatten jedoch bereits gesehen, daß die Mitabscheidung von Aluminium nicht auf die Wirkung des elektrischen Stromes, sondern auf Einschlüsse von Elektrolytresten zurückgeführt werden muß.

Dagegen ist die Abscheidung von Quecksilber und den Metallen der VI. bis VIII. Gruppe des periodischen Systems, wie sie zwecks besserer Glanzbildung oder höherer Streufähigkeit Zinkbädern zugegeben werden, diesem Kapitel zuzuordnen. Es ist darüber bei Besprechung der einzelnen Bäder alles Erforderliche gesagt worden. Die abgeschiedenen Mengen dieser Metalle betragen durchschnittlich etwa 0,1% des niedergeschlagenen Zinks.

Auf die Abscheidung von Zink-Cadmium-Legierungen mit mindestens 2% Cadmium erhielt WERNLUND 1925 mehrere Patente. Er bediente sich dazu eines Elektrolyten aus

Cyannatrium	45 g/l
Ätznatron	30 g/l
Cyanzink	30 g/l
Cadmiumhydroxyd	7,5 g/l.

Die Anoden bestanden aus 75% Zink und 25% Cadmium. Über Zn-Cd-Legierungen arbeiteten auch C. G. FINK und C. B. F. YOUNG¹⁾.

Eine Zink-Zinn-Legierung läßt sich aus folgender Lösung erhalten:

Zinkchlorid, geschmolzen . . .	12 g/l
Zinn-(2)-chlorid, krist.	6 g/l
Weinstein, pulv.	16 g/l
Natriumpyrophosphat	5 g/l.

Das Bad muß erwärmt werden; als Anoden verwendet man Zink- und Zinnanoden im Verhältnis 1:1.

L. E. STOUT und L. GOLDSTEIN²⁾ beschrieben eine ternäre Legierung Cadmium-Zink-Antimon. Das Bad enthält Zink- und Cadmiumcyanid, Kaliumantimonyl-

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 67 (1935) S. 311/38.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 99/119.

tartrat und Ätznatron. Die Autoren erhielten Niederschläge der Zusammensetzung 65–67% Cd, 26–27% Zn, Rest Sb, konnten jedoch einen fördernden Einfluß des Antimons auf die Korrosionsbeständigkeit nicht feststellen.

Das DRP. 656396 W. SAILERS (vom 4. 12. 1934) empfiehlt Blei-Zink-Niederschläge aus alkalischen Bädern als Haftgrund für Farbanstriche.

Über die elektrolytische Abscheidung von ternären Cadmium-Zink-Zinn-Legierungen berichteten L. E. STOUT und B. AGRUSS¹⁾. Legierungen dieser Art können aus Lösungen abgeschieden werden, welche komplexe Cyanide des Zinks und Cadmiums neben Natriumstannat, Natriumhydroxyd und freiem Cyannatrium enthalten. Zinnreiche Niederschläge sollen einen ausgezeichneten Korrosionsschutz gewährleisten. Selbst zinnarme Niederschläge schützen gegen Korrosion besser als reine Cadmium-Zink-Überzüge. Aus Bädern dieser Art wird die Abscheidung des Cadmiums gegenüber den beiden anderen Metallen bevorzugt; das Bad muß verhältnismäßig viel Zinn enthalten, damit eine größere Zinnmenge in den Niederschlag eingeht. Erhöhung des Cadmium-Zink-Gehaltes im Bade bewirkt auch eine Erhöhung der Gehalte an diesen Metallen im Niederschlag; hingegen verringert eine Erhöhung des Zinkgehaltes im Bade den Zinkgehalt im Niederschlag bei niedrigen Stromdichten. Bei hoher Stromdichte verhält sich Zink ähnlich wie Cadmium und Zinn. Bei 20° sinkt der Zinn-Zink-Gehalt des Niederschlages mit steigender Stromdichte, während der Cadmiumgehalt gleichzeitig ansteigt. Bei 2 A/dm² steigt der Zinn-Zink-Gehalt des Niederschlages mit steigender Temperatur, während der Cadmiumgehalt gleichzeitig absinkt. Bei 0,5 A/dm² sinkt der Zinkgehalt des Niederschlages mit steigender Temperatur.

VII. Durchführung der Verzinkung.

1. Arbeitsgänge.

Die Arbeitsgänge beim Verzinken sind die gleichen wie bei den anderen galvanotechnischen Verfahren. Die vorgereinigte und entfettete Ware wird sehr gut gespült, verzinkt, abermals sehr gut gespült und getrocknet. Auf das Spülen ist besonderer Wert zu legen, da Zink leicht von Alkalien und Säuren angegriffen wird, so daß zurückgebliebene Badreste das Aussehen und den Schutzwert der Zinkniederschläge stark beeinträchtigen können.

In manchen Fällen müssen die erwähnten Arbeitsgänge ergänzt werden, dann nämlich, wenn der Gegenstand das Zink schlecht annimmt, wie es besonders bei gehärteten oder gußeisernen Teilen vorkommt. Man hilft sich durch Einschalten einer Säurebeize zwischen Entfettung und Verzinkung mit dem Ziele einer gewissen Aktivierung der Oberfläche. Dieses Wort trifft nicht den Kern der Sache, ist aber schwer durch ein anderes zu ersetzen, da noch keine Klarheit darüber besteht, weshalb sich Zink in diesem Punkte so grundlegend anders verhält als das ihm sonst so ähnliche Cadmium. Als Säurebeize kann man 1:3 oder 1:4 verdünnte Salpetersäure nehmen, auch geringerprozentige Gemische von Salzsäure und Salpetersäure haben sich gut bewährt. Daß die gebeizten Teile vor dem Einbringen in das Zinkbad sehr gründlich zu spülen sind, braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden.

Das Kaltspülen soll stets in Wannen mit dauerndem Zu- und Abfluß vorgenommen werden. Ungenügendes Erneuern des Spülwassers führt zur Anreicherung an sauren oder alkalischen Badresten, die den Niederschlag verfärben können. Aber auch das Spülwasser darf in frischem Zustande keine schädlichen Stoffe enthalten. Größere Mengen Chloride im Spülwasser sind oft die Ursachen mißfarbiger Niederschläge.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 441/52.

Inwieweit die Oberfläche der Teile eine mechanische Vorarbeit erfahren muß, richtet sich nach den an das endgültige Aussehen gestellten Anforderungen. Je nach der erwarteten Glätte oder dem Glanz des Niederschlages muß auch das Grundmaterial geglättet oder gegläntzt werden. Auf einem sandstrahlmattierten Gegenstand kann das beste Glanzzinkbad keine hochglänzenden Niederschläge liefern.

Wichtig für einwandfreie Resultate ist eine regelmäßige und sorgfältige Kontrolle der Bäder, besonders der cyanidischen, weil bei diesen eine Verschiebung in der Zusammensetzung von großem Einfluß auf den Ausfall der Niederschläge sein kann. Über die Durchführung dieser Kontrolle ist im Abschnitt „Baduntersuchungen“¹⁾ alles Erforderliche gesagt.

2. Badgefäße.

Die normalen „sauren“, also Sulfatbäder werden in Steinzeugwannen, ausgebleiten Holzwannen oder Stahlwannen mit Hartgummiauskleidung angesetzt. Wannen mit Bleiauskleidung sind dann nicht zu verwenden, wenn das Sulfatbad gewisse organische Säuren enthält, wie sie in einigen auf dem Markt befindlichen Präparationen zu finden sind, und welche das Blei angreifen. Ebenfalls unbrauchbar sind ausgebleite Wannen für alle Arten dieser stark cyanidischen Bäder. Man bevorzugt für diese geschweißte Stahlwannen, die man mit Drahtglasplatten auslegt, um eine Mittleiterwirkung der Wanne zu verhindern. Einkittet dürfen diese Platten nicht werden, da die alkalische Badlösung alle Arten Kitt angreift und dadurch verunreinigt wird.

3. Anoden.

Dem Anodenmaterial ist bei der Verzinkung besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da die Sauberkeit des Bades und damit der Ausfall der Niederschläge von der Reinheit der Anoden entscheidend beeinflußt wird.

In den matt arbeitenden Sulfat- oder Cyanidbädern wurden bisher gewalzte Zinkanoden minderer Qualität verwendet. Man nahm die darin enthaltenen Fremdmetalle, wie Kupfer und Blei, in Kauf, weil man nicht annahm, daß diese dem Aussehen des Niederschlages irgendwie schädlich sein könnten. Heute hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß auch normale, keine Glanzmittel enthaltende Bäder sehr helle und gleichmäßige Niederschläge zu liefern vermögen, wenn man sie nur sauber hält.

Bei den Glanzzinkbädern ist die Empfindlichkeit gegen Fremdmetalle naturgemäß ungleich größer. Diese Bäder sprechen schon auf kleinste Mengen Kupfer oder Cadmium durch Matt- und Dunkelwerden der Niederschläge an. Da Kupfer, wie wir bereits oben im Abschnitt „Reinheit der Badlösung“²⁾ sahen, aus dem cyanidischen Glanzzinkbade durch Ausfällen nicht zu entfernen ist, muß man es von Anfang an dem Bade fernhalten.

Aus den genannten Gründen werden für Glanzzinkbäder durchweg, für matt arbeitende Zinkbäder auch schon vielfach Elektrolytzinkanoden verwendet. Den Unterschied in der Zusammensetzung beider Materialsorten zeigt die folgende Gegenüberstellung zweier Beispiele:

	Walzzink	Elektrolytzink
Zink . . .	98–99 %	99,8–99,99%
Blei . . .	1–1,3%	0,010–0,018%
Eisen . . .	unter 0,03%	0,0005–0,0015%
Cadmium .	?	0,001–0,002%
Kupfer . .	?	Spuren

¹⁾ Siehe Teil II, E.

²⁾ Siehe S. 722.

In USA. zieht man den Reinzinkanoden vielfach solche aus besonders legiertem Zink, vorzugsweise mit einem Aluminium- und Quecksilbergehalt, vor. G. B. HOGABOOM und A. K. GRAHAM^{1) 2)} haben die Al-Hg-Zn-Anoden eingehend untersucht und dabei folgendes festgestellt:

1. Das Korn der Gußzinkanode wird durch Aluminiumzusatz verfeinert, und zwar je nach der zulegierten Menge.
2. Quecksilber setzt die Korngröße nur wenig herab.

Im sauren Bad:

3. Reines Zink ist im Hinblick auf die Konstanthaltung der Lösung die am wenigsten geeignete Anodenart.
4. Eine Anode mit 0,5% Al besitzt eine bessere anodische Stromausbeute, wird weniger von der Lösung angegriffen und gewährleistet eine bessere Konstanthaltung der Zusammensetzung; außerdem ist die Schlammabildung geringer.
5. Ein Zusatz von Quecksilber hat ähnliche Wirkung: die Anode ist chemisch noch weniger löslich und praktisch schlammfrei.
6. Eine Anode mit 0,5% Al und 0,3% Hg ist allen anderen überlegen, da ihre Stromausbeute gleich der kathodischen Stromausbeute, somit die Konstanz der Badzusammensetzung bzw. des Säuregrades garantiert ist, und da ferner chemischer Angriff und Schlammabildung völlig wegfallen.

Im cyanidischen Bad:

7. Reines Zink neigt zu starker Schlammabildung und zeigt größere Polarisierung als legierte Anoden.
8. Hg-Zn-Anoden bilden weniger Schlamm und polarisieren schwerer.
9. Al-Zn-Anoden mit weniger als 0,5% Al zeigen noch geringere Polarisierung und äußerst wenig Schlammabildung.
10. Die Al-Hg-Zn-Anode polarisiert wie 9., ist dabei aber schlammfrei.
11. Die Badzusammensetzung wird durch geringe Änderung der Anodenlegierung nicht wesentlich beeinflusst.

Cyanidische Elektrolyte mit höherem Gehalt an Ätznatron und Cyannatrium neigen dazu, sich durch chemischen Angriff auf die Anoden mit Zink anzureichern. Man soll deshalb die Anoden während der längeren Betriebspausen nicht im Bade hängen lassen, sondern bewahrt sie während dieser Zeit in einem Gefäß mit sauberem Wasser auf. Tritt die Anreicherung aber auch dann noch auf, geht also mehr Zink anodisch in Lösung, als kathodisch niedergeschlagen wird, so ersetzt man einen Teil der Zinkanoden durch solche aus Stahlblech, sauber gereinigt und, wenn möglich, vernickelt.

Auch in sauren Bädern ist es ratsam, die Anoden über Nacht aus dem Bade zu nehmen, da sie sonst von der, wenn auch nur in geringer Menge vorhandenen freien Säure aufgelöst werden. Hierdurch wird Säure verbraucht, die p_H -Zahl also nach der alkalischen Seite verschoben. Eben dieses Hilfsmittels bedient man sich, um einen zu niedrigen p_H -Wert auszugleichen.

4. Stärke und Gleichmäßigkeit der Zinküberzüge.

Will man die aufzutragende Schichtdicke festlegen, so muß man sich darüber im klaren sein, welcher Beanspruchung durch Korrosion oder durch mechanische Abnutzung der verzinkte Gegenstand ausgesetzt ist, und welche besonderen Verhältnisse vorliegen. So werden beispielsweise die Eisenstifte, welche in Laufdecken der Automobile eingebettet werden, nur leicht verzinkt, weil die sie umschließende Gummischicht den Luftzutritt verhindert. Die Verzinkung dieser Stifte ist aber dennoch notwendig, damit nicht an der Berührungsstelle mit dem Kautschuk Rost-

¹⁾ G. B. HOGABOOM u. A. K. GRAHAM: Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 49/61.

²⁾ A. K. GRAHAM: Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 121/33; 65 (1934) S. 269/79.

bildung eintritt, die leicht ein Zerfressen des Leinwandbelages nach sich zieht und so die Ursache wird für eine Zerstörung der Laufdecke schon während des Lagerns.

Neben der zu erwartenden Korrosion ist der Verwendungszweck für die Stärke der Zinkschicht entscheidend. Man wird zu verzinkende Eisenbleche, die für die Abdeckung von Dächern bestimmt sind und jahrzehntelang ihren Zweck erfüllen sollen, mit einer wesentlich stärkeren Schicht versehen als Gegenstände, deren durchschnittliches Lebensalter unter der Schutzzeit eines normalen Zinküberzuges liegt, oder welche nur in trockenen Räumen zur Verwendung gelangen.

Eine Auflage von 0,01–0,02 mm Stärke gewährleistet einen ausreichenden Rostschutz für normale Beanspruchung. Man wird die untere Grenze wählen, wenn man z. B. Toleranzen zu berücksichtigen hat, und wird andererseits mehr Zink auflegen, wenn man in irgendeiner Weise höhere Anforderungen stellt. Ein Niederschlag von 0,01 mm Dicke, entsprechend einer Auflage von 70 g/m², wird bei einer Stromdichte von 1 A/dm² und einer kathodischen Stromausbeute von 85% in 40 Minuten erhalten.

Wird die Zinkschicht nachträglich mit einem Farbanstrich versehen, so genügt gleichfalls eine Stärke von 0,01 mm, um selbst dem Angriff des Seewassers lange Zeit zu widerstehen.

Die Gleichmäßigkeit der Niederschläge in bezug auf Stärke und Aussehen hängt eng mit der Streufähigkeit des betreffenden Bades zusammen. Hier sind die cyanidischen Bäder den sauren deutlich überlegen. Geringere Ungleichheiten im Aussehen lassen sich oft durch Anwendung einer Säurenachbehandlung völlig beseitigen.

5. Nachbehandlung.

Eine Nachbehandlung der Zinküberzüge wird oft vorgesehen und verfolgt entweder den Zweck, das Aussehen des Niederschlages zu heben oder seine Oberfläche zu passivieren und auf diese Weise unempfindlicher gegen atmosphärische Einflüsse zu machen, eine Maßnahme, die sich bei der geringen Anlaufbeständigkeit polierter Zinkflächen empfiehlt.

Man bedient sich hierzu meist eines wenige Sekunden währenden Tauchprozesses, für welchen verschiedene Lösungen vorgeschlagen werden. Als Grundsatz kann gelten, daß die Tauchlösung einen sauren und einen oxydierenden Bestandteil enthalten muß, wobei natürlich ein Stoff beide Voraussetzungen zugleich erfüllen kann.

Die einfachste Form dieser, auch als „Glanzbeizen“ bezeichneten Lösungen ist wohl die 0,25- bis 0,5proz. Salpetersäurelösung, die schon 1935 von der Hanson-van Winkle-Munning Co., Matawan, vorgeschrieben wurde. Auch Gemische von Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, sowie Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jodsäure werden empfohlen.

Die Brit. Thomson-Houston-Co. schlägt in ihrem E.P. 470624 vom 9. 3. 1937 ein Tauchbad folgender Zusammensetzung vor:

Chromsäure	300 g/l
Natriumsulfat calc.	15 g/l
Salpetersäure	5 g/l.

Den ausschließlichen Zweck der Passivierung verfolgt das sogenannte Chromatisierungsverfahren der New Jersey Zinc Co., New York¹⁾, welches jedoch den Nachteil besitzt, auf den behandelten Teilen einen gelblichen Film zu hinterlassen. Die so entstehenden dünnen Zinkchromatschichten besitzen wohl einen gewissen Schutzwert, bieten aber wenig Widerstand gegen mechanischen Verschleiß.

¹⁾ DRP. 614567 = F. P. 771724 vom 3. 3. 1934; A. Prior. vom 13. 5. 1933.

Die Dauer derartiger Tauchbehandlungen darf naturgemäß wenige Sekunden nicht überschreiten, da durch längere Einwirkung der Säurelösungen die Zinkschicht zu stark vermindert, an Stellen niederer Stromdichte sogar völlig fortgebeizt wird.

Über die nachträgliche Färbung von Zinküberzügen sind nähere Einzelheiten im Kapitel „Metallfärbung“ (Teil II D) zu finden. Erwähnt sei nur, daß sich als Grundlage für die nachfolgende Schwarzvernicklung die in quecksilberfreien Bädern erzeugten Glanzzinkniederschläge besonders gut eignen.

Eine elektrisch isolierende Schicht von Zinkfluorid wird nach DRP. 637988¹⁾ dadurch erhalten, daß die verzinkten Teile in gesättigter Kaliumfluoridlösung mit Wechselstrom oder anodisch mit Gleichstrom bei 1,5 A/dm² etwa 5 Minuten behandelt werden.

7. Cadmium.

I. Allgemeines.

1. Eigenschaften des Cadmiums.

Obwohl dem Cadmium infolge seines hohen Preises und der erfolgreichen Konkurrenz von Seiten des Zinks heute nicht mehr die Bedeutung zukommt, die es noch vor 2–3 Jahren besaß, ist doch die Entwicklung der Vercadmung²⁾ interessant genug, um eingehend geschildert zu werden. Die meisten der heute für die Glanzverzinkung verwendeten Zusatzstoffe wurden erst für das Cadmium erprobt.

Cadmium ist in vielen seiner Eigenschaften dem Zink sehr ähnlich, wodurch die Ablösung der Vercadmung durch die Verzinkung begünstigt worden ist. Seine Härte und sein Schmelzpunkt liegen noch unter dem des Zinks, die Farbe des polierten Cadmiums ähnelt der des Silbers. Cadmiumniederschläge lassen sich löten, so daß dadurch das Zinn für manche Fälle ersetzt werden kann.

Das elektrochemische Verhalten des Cadmiums ist umstritten. Nach Ansicht mancher Forscher besitzt das Cadmium ein edleres Potential als das Eisen, während andere das Gegenteil behaupten. Der Verlauf der Korrosion scheint die letztere Ansicht zu stützen. H. S. RAWDON³⁾ wies mit anschaulichen Versuchen nach, daß das Cadmium sich zum Eisen ebenso verhält wie das Zink, also unedler ist; allerdings ist die Potentialdifferenz geringer als bei diesem. S. WERNICK⁴⁾ schreibt dem betreffenden Medium, in welchem die Korrosion stattfindet, eine ausschlaggebende Bedeutung zu und erkennt damit an, daß es sowohl Fälle gibt, in denen Cadmium edler ist als Eisen, als auch solche, in denen es unedler ist.

Das elektrochemische Äquivalent beträgt für Cadmium theoretisch 2,09 g/Ah. Der praktische Wert liegt nur wenig darunter, da sich die Stromausbeute der Cadmiumbäder im allgemeinen zwischen 90 und 95% bewegt.

Zum Überziehen anderer Metalle bestehen wie bei Zink verschiedene Möglichkeiten (Plattieren, Spritzen, Tauchen). Keine aber hat dem elektrolytischen Verfahren zur ernsthaften Konkurrenz werden können.

Die bekannte Giftigkeit des Cadmiums, welches sich im Flugzeug- und Kraftwagenbau bis zur Ablösung durch die Glanzverzinkung stark ausbreiten konnte,

¹⁾ Vom 12. 10. 1930; A. E. G., Berlin.

²⁾ Für den Begriff der Galvanisierung mit Cadmium sind zahlreiche, meist recht unschöne Wortbildungen aufgetaucht. Verfasser hat sich mit der Wahl der Bezeichnung „Vercadmung“ bzw. „Vercadmen“ der vom Bibliographischen Institut, Leipzig in der neuesten Ausgabe des Duden gewählten Ausdrucksweise angeschlossen.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 49 (1926) S. 339/49.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 815/20.

steht seiner Anwendung zum Schutze von Gegenständen, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, entgegen. Auch darin besitzt es Ähnlichkeit mit dem Zink.

2. Rostschutzwert des Cadmiums.

Der Schutzwert des Cadmiums ist nach S. WERNICK abhängig von der Natur des Grundmaterials, den Niederschlagsbedingungen und der Auflage. Die zum Schutze erforderliche Mindestschichtstärke wird mit $12,5\mu$ für die Außenatmosphäre angegeben, ist also die gleiche wie für Zink.

Während ein Zinküberzug das Eisen schützt, ohne dessen Oberfläche zu verändern, bildet das Cadmium an der Berührungsfläche eine Legierung mit dem Eisen. Die rostschützende Wirkung soll erhalten bleiben, wenn ein dünner Cadmiumniederschlag völlig in das Eisen hineindiffundiert, also praktisch nicht mehr vorhanden ist. Bestätigt wird dies durch die Beobachtungen von E. J. DOBBS¹⁾, welcher mitteilte, daß hochglanzpoliertes und vercadmetes Eisen nach dem Entfernen des Cadmiumniederschlags eine porige Oberfläche zeigt. Besonders stark ist der Effekt nach Erhitzen auf etwa 180° , jedoch auch bei Raumtemperatur deutlich zu bemerken. Hiermit stimmt eine in einer russischen Zeitschrift²⁾ erschienene Mitteilung überein, nach welcher die EMK der Zelle

vercadmetes Eisen / 5proz. Ammonnitratlösung / Platin

allmählich von der des Cadmiums zu der des Eisens ansteigt. Auf diese Legierungsbildung ist vielleicht auch die Tatsache zurückzuführen, daß vercadmete Teile, z. B. Schrauben, in der magnetischen Prüfung Risse zeigen, obwohl sie vor dem Galvanisieren bei der gleichen Prüfung keinerlei Fehler erkennen ließen.

Die Korrosionsbeständigkeit des Cadmiums ist im Zusammenhang mit der des Zinks ausführlich besprochen worden.

II. Cadmiumbäder.

1. Saure Bäder.

Die elektrolytische Abscheidung des Cadmiums aus den Lösungen seiner einfachen Salze wurde zuerst zu analytischen Zwecken untersucht, und zwar 1876 von F. WRIGHTSON³⁾ und 1880 von C. LUCKOW⁴⁾, während, wie wir später sehen werden, die Cyanidlösung schon Jahrzehnte früher bekannt war. C. LUCKOW schrieb: „Der elektrische Strom fällt das Cadmium aus den verdünnten, neutralen Lösungen des schwefelsauren, salpetersauren und essigsauren Salzes vollständig in metallischer Form mit zinkgrauer Farbe. Die Menge der in der schwefelsauren Lösung abgeschiedenen freien Säure kann bis zu $1\frac{1}{2}$ –2% steigen, bevor die Abscheidung des Cadmiums verhindert wird. Auch aus den Lösungen des Cadmiums, welche mit Ammon oder mit essigsaurem Natron im Überschuß versetzt worden sind, fällt das Cadmium vollständig nieder.“

Das erste Patent auf die Cadmiumabscheidung aus saurer Lösung erhielt A. CLASSEN im Jahre 1883⁵⁾. Er verwendete eine Lösung von Cadmium-, Kalium- und Ammoniumoxalat und Natriumcarbonat, als Anoden Platin- oder Kohleanoden.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 29 (1926) S. 385/6.

²⁾ U.: J. appl. Chem. 10 (1937) S. 1173.

³⁾ Z. anal. Chem. 15 (1876) S. 303.

⁴⁾ Z. anal. Chem. 19 (1880) S. 16.

⁵⁾ A. P. 273467 vom 6. 3. 1883.

H. FREUDENBERG¹⁾ und M. HEIDENREICH²⁾ arbeiteten mit essigsauren und schwefelsauren Lösungen. H. SENN³⁾ benutzte eine 20proz. Kieselflußsäure mit 3,3% Cadmiumsulfat und 0,3 g/l Gelatine.

P. MARINO elektrolysierte laut A. P. 1073432 vom 16. 9. 1913 Cadmium aus einer Cadmium-Ammonsulfat-Lösung, während das A. P. 1264802 vom 30. 4. 1918 E. J. HUNT und W. TH. GIDDEN die getrennte Abscheidung von Cadmium und Zink aus Schwefelsäure schützte.

F. C. MATHERS und H. M. MARBLE⁴⁾ gaben eine ausführliche Zusammenstellung der bis 1914 erschienenen, recht zahlreichen Arbeiten über die Cadmiumabscheidung aus verschiedenen Lösungen. In einer zweiten Veröffentlichung⁵⁾ berichteten die gleichen Autoren über ihre Versuche mit den verschiedensten Cadmiumbädern, wie z. B. Lösungen des Chlorids, Fluorids, Silicofluorids, Borfluorids und Perchlorats. Sämtliche untersuchten Elektrolyte lieferten mit 0,5–5% freier Säure und 0,2 g/l Pepton oder anderen Zusatzmitteln oder 4 Tropfen/l Nelkenöl gute Niederschläge. Es zeigte sich hierbei, daß die Qualität des Elektrolyten weniger von der Art des Anions als vom Zusatzmittel abhängt, und daß die gleichen Zusätze zu guten Resultaten führen, die in Bleibädern wirksam sind.

Über die Cadmiumabscheidung aus Sulfatlösungen hat S. WERNICK⁶⁾ eine Untersuchung veröffentlicht, in der er auf die einzelnen Arbeitsbedingungen eingeht. Nach seinen Angaben steigt der p_H -Wert einer einfachen Cadmiumsulfatlösung während der Elektrolyse sehr stark an und muß deshalb gepuffert werden. Das p_H -Optimum liegt bei 5–5,7. Als Puffersubstanzen eignen sich am besten Borsäure und Kochsalz, weniger gut Aluminiumsulfat und Natriumacetat. Die Badtemperatur soll nicht über 40° steigen. Bei 50° setzt eine Vergrößerung des Kristallkornes ein, doch auch darunter sind die feinsten Niederschläge nicht mit denjenigen aus cyanidischen Bädern zu vergleichen.

An Stelle der Schwefelsäure ist, wie bereits erwähnt, auch mit Kieselflußsäure gearbeitet worden, wozu 0,01–0,03% Gelatine oder 0,25% Leim gegeben wurden⁷⁾.

W. G. KNOX⁸⁾ beschrieb Borflußsäurebäder und solche aus Überchlorsäure oder Flußsäure mit 0,1% Pepton. B. PLANNER⁹⁾ erhielt aus überchlorsauren Lösungen grobkristalline Niederschläge, deren Korn durch Kolloidzusätze stark verfeinert werden konnte. Aus Phenolsulfosäurelösungen gelang es ihm, bei 0,5 n Säure und 5 g/l kapillaraktiven Stoffen einwandfreie Niederschläge zu erhalten. Kieselflußsäurebäder lieferten mit Kolloiden bei 0° und Phenolsulfosäurebäder ebenfalls mit Kolloiden bei 15° und 5 A/dm² hochglänzende Niederschläge, die jedoch in beiden Fällen sehr spröde waren.

Der beim Zink so frühzeitig in Anwendung gekommene Zusatz von Aluminiumsulfat wurde beim Cadmium erst 1929¹⁰⁾ zur Verbesserung der Tiefenwirkung bekannt. Das Bad hat folgende Zusammensetzung:

Schwefelsäure	22,5 g/l
Aluminiumsulfat, krist.	30 g/l
Natriumsulfat	75 g/l

¹⁾ Z. phys. Chem. 12 (1893) S. 121/2.

²⁾ Z. Elektrochem. 3 (1896/7) S. 151; Ber. dtsh. chem. Ges. 29 (1896) S. 1585/90.

³⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 236.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 25 (1914) S. 297/318.

⁵⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 25 (1914) S. 319/33.

⁶⁾ Metal Ind., Lond. 41 (1932) S. 500; Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 27/38.

⁷⁾ C. H. DESCH u. E. M. VELLAN: Trans. Faraday Soc. 21 (1925) S. 17/22.

⁸⁾ Metal Ind., N. Y. 18 (1920) S. 556/7.

⁹⁾ Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 33/49.

¹⁰⁾ C. H. HUMPHRIES: E. P. 330289 vom 5. 3. 1929, Prior. vom 1. 10. 1928.

Cadmiumoxyd	17 g/l
oder Cadmiumhydroxyd	21 g/l
oder Cadmiumcarbonat	23 g/l
Leim	10 g/l
Temperatur	50–55°
Stromdichte	1–2 A/dm ² .

C. H. HUMPHRIES empfahl in einem weiteren Patent¹⁾ als Glanzmittel Glucoside, wie z. B. karamelisierten Zucker, und gab als Beispiele folgende Rezepte an:

1. Cadmiumoxyd	19–23 g/l
Natriumbisulfat	45 g/l
Ammonsulfat	10 g/l
Zusatzmittel (Glucoside)	1–10 g/l,
2. Cadmiumsulfat	30 g/l
Ammonsulfat	45 g/l
Glucoside	1–10 g/l.

Zusammenfassend ist über die sauren Cadmiumbäder zu sagen, daß ein Zusatz von Kolloiden, evtl. in Verbindung mit kapillaraktiven Stoffen, unerlässlich ist, weil Cadmium die Neigung zeigt, sich ohne diese in grobkristalliner bzw. schwammiger Form abzuscheiden. Die Stromausbeute ist in diesen Bädern sehr hoch, so daß ein Säureüberschuß ohne besondere Wirkung bleibt. Wegen der besseren Streufähigkeit und der leichteren Handhabung der cyanidischen Bäder haben die sauren Lösungen keine große praktische Bedeutung gewinnen können.

2. Cyanidische Bäder.

a) **Ältere Vorschläge.** Das erste Patent auf die Abscheidung von Cadmium aus Cyanidlösungen erhielten im Jahre 1849, wie McMILLAN²⁾ mitteilt, TH. H. RUSSELL und J. ST. WOOLRICH³⁾. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von Cadmiumcarbonat in Cyankalium mit einem Überschuß von 10% des letzteren. Das Bad enthielt etwa 40 g/l Cadmium und arbeitete bei 38°.

E. H. MILLER und R. W. PAGE⁴⁾, sowie A. FISCHER⁵⁾ bedienten sich gleichfalls cyanidischer Bäder. Während BRUNNER mit einem Elektrolyten aus

Cadmiumcyanid	8,2 g/l
Cyankalium	29,8 g/l

ein außerordentlich metallarmes Bad betrieb, welches demzufolge nur eine Stromdichte von 0,3–0,5 A/dm² anzuwenden gestattete, erkannte FISCHER die Vorteile des hohen Metallgehaltes und arbeitete mit einem Bade aus

Cadmiumcyanid	28,7 g/l
Cyannatrium	37 g/l.

b) **Die einzelnen Badbestandteile.** L. R. WESTBROOK⁶⁾ hat in einer ausführlichen Abhandlung die Bedeutung der einzelnen Badkomponenten umrissen und dabei festgestellt, daß immerhin ein Cadmiumgehalt von 30 g/l nötig ist, wenn die Stromausbeute des Bades bei Stromdichten von 2–3 A/dm² nicht unter 90% sinken soll. Da das Verhältnis der Badbestandteile möglichst konstant bleiben soll, ent-

¹⁾ A. P. 1816152 vom 28. 7. 1931; E. P. 328574 vom 29. 1. 1929.

²⁾ Electrometallurgy (SV.).

³⁾ E. P. 12526 v. 11. 9. 1849.

⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 28 (1901) S. 232/41.

⁵⁾ Chemiker-Ztg. 28 (1904) S. 1209.

⁶⁾ Metal Ind., Lond. 35 (1929) S. 83/6.

spricht einem erhöhten Cadmiumgehalt eine höhere Gesamtkonzentration. Mit dieser aber wächst neben der Stromausbeute die Leitfähigkeit, Streuung, höchstmögliche Stromdichte, Qualität der Niederschläge und Haltbarkeit der Badlösung.

Der Metallgehalt schwankt bei den verschiedenen Vorschlägen in weiten Grenzen. Er muß stets in bestimmtem Verhältnis zu den anderen Badbestandteilen stehen, wenn das Bad einwandfreie Niederschläge liefern soll. Als Metallsalz wird meist Cyancadmiumnatrium in Form eines fertig präparierten Verstärkungssalzes zugegeben. Bei Verwendung unlöslicher Anoden arbeitet man auch mit Cadmiumcarbonat.

Das freie Cyannatrium, welches in einer Menge von 100% des gebundenen vorhanden sein soll, hat großen Einfluß auf das Verhalten der Anoden, die bei Cyanmangel sofort polarisieren. Es besitzt ferner eine gewisse vorteilhafte Wirkung in bezug auf Glanz und Glätte der Niederschläge, welche vermutlich der Verringerung der Cadmiumionenkonzentration zuzuschreiben ist. Ein Überschuß an Cyannatrium senkt die Stromausbeute. Die Wirkung wird jedoch vom Ätznatron kompensiert.

Ätznatron erhöht den Stromdichtebereich, die Leitfähigkeit, Anodenpolarisation, sowie Glanz und Duktilität des Niederschlages. Die normale Konzentration liegt nach amerikanischen Rezepten bei 20–40 g/l. Eine größere Menge an Ätznatron macht die Niederschläge spröde und brüchig.

Oft setzt man den Bädern Natriumsulfat zu, welches keine besonders hervortretende Wirkung besitzt, sondern vielleicht infolge verbesserter Anodenlöslichkeit die Stabilität des Bades steigert. Der normale Gehalt liegt bei etwa 35 g/l.

S. WERNICK¹⁾ gab als Ergebnis einer Untersuchung über den Einfluß der einzelnen Badbestandteile folgende Zusammenfassung:

1. Steigender Metallgehalt bewirkt Ansteigen der Leitfähigkeit und Kornverfeinerung des Niederschlages. 30 g/l Cadmium werden empfohlen.
2. Das freie Cyanid wirkt im gleichen Sinne auf Leitfähigkeit und Kristallkorn, das Optimum scheint bei 68 g/l zu liegen.
3. Ätzkali macht den Niederschlag weißer und feinkristalliner. Auf die Leitfähigkeit hat es nur geringen Einfluß.
4. Die Stromdichte ist von Bedeutung. Ihre obere Grenze liegt bei 3,3 A/dm². Bei höheren Stromdichten ändert die Anode ihr Aussehen und der Niederschlag wird dunkler und grobkristallin. In nicht bewegten Bädern soll die Stromdichte nicht über 2,2 A/dm² gesteigert werden.
5. Die höchstzulässige Badtemperatur liegt bei 35°. Darüber werden grobkristalline und spröde Niederschläge erhalten.
6. Mit Hilfe unlöslicher Anoden ist es möglich, den Metallgehalt zu senken, doch muß eine analytische Überwachung nebenhergehen.

Durch anodische Oxydation des Cyanids und Aufnahme der Luftkohlenensäure entsteht laufend Natriumcarbonat, welches bei Überschreiten einer gewissen Grenze die Leitfähigkeit und Streuung vermindert, dabei aber die anodische Polarisation steigert. Daneben beobachtete A. POLLACK²⁾, daß ein gewisser Gehalt an Carbonat das Aussehen und die Dichte der Niederschläge günstig beeinflusst.

e) **Die modernen Cadmiumbäder.** Ein Überblick über die Entwicklung der Badzusammensetzungen läßt sich nur geben unter gleichzeitiger Einbeziehung der Zusatz- oder Glanzmittel, da man schon sehr früh erkannte, welche Vorteile für das Aussehen der Niederschläge derartige Stoffe besitzen. Die Zusätze sind organischer und anorganischer Natur. Sie sollen gemeinsam in zeitlicher Reihenfolge

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 60 (1931) S. 129/42.

²⁾ Oberflächentechn. 15 (1938) S. 41/3.

besprochen werden. Eine ausführliche Zusammenstellung der amerikanischen Patente über die Vercadmung bis 1928 hat J. ROSSMAN¹⁾ gegeben.

Die Anfänge des Vercadmens im großen Maßstabe liegen in den Vereinigten Staaten und sind mit dem Namen Udyllite eng verknüpft. Diese Gesellschaft erhielt in den ersten Jahren die Mehrzahl der einschlägigen Patente, und zwar:

A.P. 1504298 vom 12. 8. 1924. Ein mit unlöslichen Anoden arbeitendes cyanidisches Bad.

A.P. 1536858 vom 5. 5. 1925. Zusatzmittel: 0,01–0,05% Wollfaser, Schellack, Kasein, Glucose, Süßholz.

A.P. 1536859 vom 5. 5. 1925. Zusatzmittel: ein Protein.

A.P. 1537020 vom 5. 5. 1925. Zusatzmittel: 1–10 cm³/l ungesüßte kondensierte Milch.

A.P. 1537047 vom 5. 5. 1925. Ein Bad aus 2–45 g/l Cadmium, 18–45 g/l freiem Cyanatnatrium, mit gemischten löslichen und unlöslichen Anoden und einem Zusatzmittel, Stromdichte 0,4–1 A/dm².

A.P. 1692240 = DRP. 553613 vom 23. 3. 1927 = E.P. 266985 vom 28. 7. 1926. Zusatzmittel: 0,1% eingedampftes wässriges Extrakt aus Kleie oder Malz, karamelisiertem Zucker oder Melasse.

Die nächste größere Firma, die sich mit der Entwicklung der Cadmiumgalvanisierung beschäftigte, war die Graselli Chem. Co., Cleveland, welche im Besitze folgender Patente ist:

A.P. 1564413/14²⁾ vom 8. 12. 1925 = DRP. 474211 vom 5. 11. 1925. Cyanidische Lösung mit überschüssigem Ammoniak und einem Zusatzmittel (Stärke, Dextrin, Trockenrückstände der Sulfitablauge).

A.P. 1681509 vom 21. 8. 1928. Zusatzmittel: Kupfer, Kobalt und Nickel in so geringen Mengen, daß eine Abscheidung nicht erfolgt. Als Wirkung wird angegeben, daß sie den Niederschlag dichter, härter und glänzender machen. Außerdem ein organischer Glanzbildner, z. B. Gulac.

A.P. 1818179 vom 11. 8. 1931. Als Zusatz eine Naphthalinverbindung, evtl. gekuppelt mit einer Diazoverbindung, z. B. β -Naphthylamin-Sulfosäure oder 1–4-Naphthol-Sulfosäure.

A.P. 1826159 vom 6. 10. 1931. Zusatz sulfurierter vegetabilischer Öle, evtl. mit 1,5 g/l Nickelvitriol.

DRP. 670220 vom 31. 7. 1935. Komplizierte Zusatzstoffe, erhalten durch Einwirkung von Alkalicyanidlösungen auf eine organische Verbindung mit mindestens einer C=O-Gruppe, unter nachfolgender Kondensation dieser Stoffe mit einer carbocyclischen Hydroxyl-Verbindung oder Harnstoff oder einem mehrwertigen Alkohol. Außer diesem Zusatzstoff wird dem Bade Nickel- oder Kobalt-Sulfat zugegeben.

L. R. WESTBROOK³⁾ stellte fest, daß Nickel-, Kobalt- und Kupfersalze einen deutlich merkbaren Glanz hervorrufen, und zwar wird die Wirkung bereits bei 0,001% Nickel beobachtet. Man setzt gewöhnlich 0,05–0,4 g/l zu. Die organischen Zusatzmittel steigern die Streufähigkeit und die kathodische Polarisierung und verbessern die Struktur des Niederschlages. Die anzuwendende Menge liegt bei 0,01 bis 0,1%. Das mehrfach erwähnte Mittel Gulac ist ein Trockenrückstand der Sulfit-Cellulose. In Frage kommen ferner die Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren und die sulfurierten Öle, z. B. Türkisch-Rotöl, welches in Mengen von etwa 10 g/l zugesetzt wird.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 330/2, 375/6.

²⁾ Vgl. C. M. HOFF: Trans. Amer. electrochem. Soc. 50 (1926) S. 301/13.

³⁾ Metal Ind., Lond. 35 (1929) S. 83/6.

B. PLANNER¹⁾ berichtete, daß kolloidale Kieselsäure keinen Effekt hervorruft, dagegen wirkt Coffein in einer Menge von 5 g/l kornverfeinernd.

Das A.P. 1893368 (v. 3. 1. 1933) schützt HOGABOOM als Zusätze Verbindungen mit einem Furan-Ring, z. B. Furfurol, Furfurylalkohol, Furoinsäure, Hämatin u. dgl. in wechselnden Mengen.

M. GUERILLOT²⁾ untersuchte den Einfluß verschieden erBadzusammensetzungen auf die Cadmiumniederschläge und beobachtete, daß Extrakte aus Tee- und Tabakblättern, Kolanüssen, Zichorienwurzeln und Kaffeebohnen, besonders die letzteren, bei 25° und 1 A/dm² glänzende Cadmiumüberzüge liefern. Die Konzentration darf nicht zu hoch gewählt werden, da die Wirkung sonst ins Gegenteil umschlägt. Tannin erzeugt erst nach längerer Galvanisierungsdauer Glanz. Alkaloide, wie Nikotin-, Strychnin-, Amonin-, Chinin- und Coffeinsulfat oder -chlorhydrat liefern in der aufgeführten Reihenfolge steigend glänzende Niederschläge, ohne eingebaut zu werden. Die Konzentration muß jedoch auch hier in Grenzen gehalten werden, da ein Überschuß den Niederschlag dunkel färbt. Mit Zucker (Saccharose, Glucose) machte GUERILLOT keine guten Erfahrungen. Er erhielt damit fast schwarze Niederschläge. Nur mit karamelisiertem Rohrzucker wurde ein guter Glanz erzielt.

Seit 1937 ist wiederum eine Anzahl amerikanischer Patente erteilt worden auf Glanzmittel, von denen bemerkenswert ist, daß es sich nicht um einzelne Stoffe handelt, sondern daß nach den Ergebnissen der Forschung die glanzbildende Eigenschaft ganzen Gruppen der organischen Chemie gemeinsam ist. Patentinhaberin ist die Gesellschaft E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington.

A.P. 2085747 vom 6. 7. 1937 = F.P. 812728 vom 17. 10. 1936. Aldol, Acetaldehyd, Paraldol, Crotonaldehyd und deren Reaktionsprodukte mit Alkalicyanid.

A.P. 2085748 vom 6. 7. 1937. Aliphatische Zusatzmittel mit 2–9 C-Atomen und einer C=O-Gruppe, dabei nicht mehr als 2 OH-Gruppen und frei von Schwefel, Stickstoff und Carboxylgruppen. Gemeint sind Aldehyde und Ketone, z. B. Propionaldehyd (17 cm³/l), Acrolein (20 cm³/l), Methyläthylketon (15 cm³/l), Aceton (10 cm³/l) usw.

A.P. 2085749 vom 6. 7. 1937. Carbocyclische Glanzmittel, Reaktionsprodukte aus Alkalicyaniden mit Verbindungen mit einer C=O-Gruppe, ohne Schwefel, Stickstoff, Carboxyl. Außerdem Zusatz eines Metalles der Eisengruppe mit einem Atomgewicht über 58. Beispiel: Benzaldehyd (3 cm³/l), Anisaldehyd (1 cm³/l), Vanillin (15 g/l).

A.P. 2085750 vom 6. 7. 1937 = F.P. 812730 vom 17. 10. 1936. Zusammenfassung vorgenannter Glanzmittel.

Sammelbezeichnung für die Reaktionsprodukte: Isoamketaldoresine.

A.P. 2085776 vom 6. 7. 1937. Als Glanzmittel Ketaldone und Aldacete.

Die bei Verwendung dieser Glanzmittel meist benutzte Badzusammensetzung ist folgende:

Cyannatrium	130 g/l
Cadmiumoxyd	43 g/l
Natriumsulfat	50 g/l
Kobaltsulfat	10 g/l
Glanzmittel	verschieden.

Wie man sieht, ist es nicht zu viel behauptet, daß die ganze organische Chemie zur Unterstützung der Galvanotechnik herangezogen worden ist. Der Erfolg entsprach den Bemühungen, und es ist nicht die Schuld der Verfahren, daß das Cadmium im Begriff ist, aus seiner Position verdrängt zu werden.

¹⁾ Z. Elektrochem. 37 (1931) S. 33/49.

²⁾ Bull. Soc. franç. Electr. 4 (1934) S. 1167/78; nach Korrosion u. Metallsch. 11 (1935) S. 235.

III. Die Vercadmung.

1. Kathodische Abscheidungsverhältnisse.

Infolge des kometenhaften Auf- und Abstiegs des Cadmiums hat die Forschung sich nicht in dem Maße mit diesem beschäftigen können, wie es bei anderen Metallen der Fall gewesen ist. So liegen gründliche Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Badbestandteile und Arbeitsbedingungen auf die Lage der Stromdichtepotentialkurve nicht vor.

Bei der Abscheidung aus sauren Bädern neigt das Cadmium zur Bildung von groben, lockeren Kristallen, wenn die Lösung kein Kolloid enthält. Nimmt man dagegen als Elektrolyt die Lösung eines Alkalicadmiumcyanids, so werden feinkörnige, sogar glänzende Niederschläge erhalten, eine Erscheinung, die bei sämtlichen anderen Metallen in ähnlicher Weise, wenn auch nicht so ausgeprägt, anzutreffen ist.

2. Anoden.

In den meisten Fällen verwendet man lösliche Anoden aus reinem Cadmium in Form von Platten, Linsen oder Kugeln. Die Löslichkeit steigt mit der Temperatur, die anodische Stromausbeute ist höher als die kathodische. Zur Konstanthaltung des Metallgehaltes härgt man deshalb nur soviel Anoden ein, daß deren Oberfläche $\frac{1}{3}$ der Warenfläche beträgt, oder man ersetzt bis zu 50% der Cadmiumanoden durch solche aus Stahlblech.

Die ausschließliche Verwendung von unlöslichen Anoden, wie sie z. B. von Udylyte empfohlen wird¹⁾, bedingt eine erhöhte Zufuhr geeigneter Verstärkungssalze, da das gesamte ausgeschiedene Metall aus dem Salz ersetzt werden muß. Unlösliche Anoden haben darüber hinaus den Nachteil, daß sich die Badbestandteile an den Anoden stärker zersetzen.

Steigert man die Stromdichten zu stark, oder ist nicht genügend freies Cyanid vorhanden, so tritt Polarisation der Anoden ein, die wohl auf die Bildung einer Deckschicht aus basischen Salzen zurückzuführen ist und bei Stromunterbrechung sofort verschwindet. Alkali und Carbonat begünstigen die anodische Polarisation.

Das chemische Inlösengehen der Anoden würde in den Arbeitspausen zu starker Anreicherung des Elektrolyten an Metall führen. Man nimmt deshalb die Anoden während der längeren Pausen aus dem Bade und stellt sie in ein Gefäß mit Wasser.

3. Stromdichte, Stromausbeute, Streufähigkeit.

Für die Cadmiumabscheidung ist die Anwendung von Stromdichten von 0,5 bis 3 A/dm² möglich. Ob man mit hoher oder niedriger Stromdichte arbeitet, hängt in erster Linie von der Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten ab, für den die Arbeitsbedingungen meist von der Lieferfirma vorgeschrieben werden.

Von der Stromdichte wird die Stromausbeute beeinflusst, sie sinkt von rund 99% bei 0,5 A/dm² auf 88–60% bei 3 A/dm² ab, je nach der Cadmiumkonzentration des Bades. Da diese wiederum mit den Gehalten an Cyanid und Leitsalzen in Einklang stehen muß, ergibt sich, daß ein stärker angesetztes Bad mit besserer Stromausbeute arbeitet und höhere Stromdichten verträgt als ein weniger konzentriertes.

Bei Anwendung einer Stromdichte von 1,5 A/dm² und einer angenommenen Stromausbeute von 95% wird in 18 Minuten eine Schicht von 0,01 mm Stärke abgeschieden. Das hohe Äquivalentgewicht von 2,096 g/Ah begünstigt das Niederschlagen starker Schichten in verhältnismäßig kurzer Zeit.

¹⁾ DRP. 379365 v. 19. 3. 1922.

Über das „electrode efficiency ratio“ (EER), das Stromausbeuteverhältnis im Cadmiumbade, hat S. WERNICK¹⁾ Untersuchungen veröffentlicht, als deren Ergebnis folgende Erkenntnisse Erwähnung verdienen:

1. Ansteigender Metallgehalt senkt das Verhältnis, verkleinert also die anodische Stromausbeute gegenüber der kathodischen.
2. Durch freies Cyanid wird das Ausbeuteverhältnis nicht regelmäßig beeinflusst.
3. Ätznatron setzt das Verhältnis herab.

Das Streuvermögen der cyanidischen Bäder ist außerordentlich gut, so daß auch profilierte Teile einwandfrei und gleichmäßig überzogen werden.

4. Badgefäße.

Die cyanidischen Cadmiumbäder werden in Stahlwannen angesetzt, die mit Drahtglasplatten ausgelegt sind. Diese Platten dürfen nicht eingekittet werden, da die alkalische Badlösung den Kitt angreifen und dadurch verunreinigt werden würde. Sie werden lediglich mit Eisenwinkeln gehalten. Es können natürlich auch Steinzeugwannen verwendet werden, während Holzwannen und vor allem bleiausgekleidete Wannen ungeeignet sind.

Für die Glocken- oder Trommelarbeit gibt es Spezialpreßstoffe, die dem Angriff des Elektrolyten widerstehen. Bei Glocken bevorzugt man die hartgummiiausgekleidete Stahlglocke, die sich hierfür ausgezeichnet bewährt hat.

5. Arbeitsweise.

Das Vercadmen lehnt sich in seiner Durchführung eng an die anderen Verfahren an, so daß darüber keine besonderen Ausführungen gemacht zu werden brauchen. Als typisch für das Cadmium ist die Eigenart anzusehen, daß es schnell „überläuft“, d. h. die Warenteile sehr schnell deckt. Da hierbei auch kleinere Fehlstellen im Material, Zunderreste u. dgl. gedeckt werden, ohne daß auf diesen Stellen eine feste Verankerung des Niederschlages möglich ist, muß die Vorreinigung äußerst peinlich durchgeführt werden. Bei der Glanzverzinkung bleiben solche Stellen unbedeckt.

Beim Bearbeiten gehärteter Stahlteile empfiehlt sich die Verwendung einer Vorbeize nach dem Entfetten. Man taucht in 1 : 2 bis 1 : 3 verdünnte Salpetersäure oder ein noch verdünnteres Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure, spült gut und bringt ins Cadmiumbad.

Nach amerikanischen Erfahrungen beeinträchtigt kochendes Spülwasser den Glanz der Niederschläge. Danach soll man erst kalt und dann nur lauwarm spülen.

Der Stromdurchgang soll am Amperemeter kontrolliert werden. Das Ablesen der Spannung am Voltmeter genügt nicht, da im Falle zu geringer Leitfähigkeit des Bades infolge fehlenden Cyannatriums bei gleicher Spannung weniger Strom durch das Bad fließt und weniger Cadmium niedergeschlagen wird, als beabsichtigt war. Man rechne deshalb stets die Oberfläche der eingehängten Ware aus, multipliziere sie mit der Stromdichte und stelle danach die Stromstärke am Amperemeter ein.

Cadmium läßt sich auf fast alle Metalle direkt auftragen. Beim Vercadmen von Kupfer empfiehlt das A.P. 1537731²⁾ zur Verminderung des Potentials eine kurze Verzinnung, auf welche der Cadmiumniederschlag aufgebracht wird. Aluminium wird nach DESCH und VELLAN³⁾ so vercadmet, daß zunächst im cyanidischen Bade heiß verkupfert, anschließend im ammoniakalischen Bade mit 2,5% freiem Ammo-

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 60 (1931) S. 129/42.

²⁾ Vom 12. 5. 1925; General Electric Co., Erf. D. BASCH.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 21 (1925) S. 17/22.

niak und 0,3% Pepton vercadmet wird. Man arbeitet bei 0,5–0,75 A/dm² und Raumtemperatur. Auf diese Weise lassen sich Schichten von mehr als 25 μ auftragen. Aluminiumlegierungen mit geringem Kupfergehalt können im normalen Bade nach Angabe der gleichen Autoren direkt vercadmet werden.

6. Pflege des Cadmiumbades.

Als oberstes Gesetz beim Arbeiten mit Glanz-Cadmiumbädern steht wieder der Satz: Lösungen sauber halten! Jeder glänzende Niederschlag ist gegen bestimmte Fremdmetallverunreinigungen empfindlich. Bei Cadmium sind es vorwiegend die Metalle Silber, Blei, Zinn, Antimon und Arsen, sowie Thallium. Silber, Zinn und Blei werden mit dem Cadmium zusammen abgeschieden. Beim Vorhandensein eines der ersten drei werden die Niederschläge dunkel, grobkristallin oder schwammig und neigen zum Abblättern. Es genügen bereits 0,05 g/l, um eine deutliche Verschlechterung hervorzurufen. Antimon und Arsen, letzteres schon bei einem Gehalt von 5 mg/l, liefern dunkle und rauhe Niederschläge. Diese beiden Metalle werden nicht mit abgeschieden. L. R. WESTBROOK¹⁾ beobachtete, daß in Bädern, die etwas Nickel als Glanzzusatz enthalten, der Gehalt an Verunreinigungen deutlich ansteigen kann, ohne daß die erwarteten Schädigungen auftreten. Indifferent verhalten sich in Cadmiumbädern Al, Zn, Fe sowie Ca, Mg, Mn, Cr.

Die Entfernung der genannten Fremdmetalle erfolgt meist auf dem Wege des Durcharbeitens auf Eisenblech oder, wie bei Zinkbädern, durch Zusatz von Stoffen, die sie chemisch ausfällen, z. B. Schwefelverbindungen. Man rührt die verdünnte Lösung eines solchen Salzes dem Bade zu, wodurch etwas gelbes Cadmiumsulfid gefällt wird, welches die Fremdmetalle größtenteils mitreißt.

Doch nicht nur die chemische, sondern auch die mechanische Sauberkeit der Badlösung ist von Wichtigkeit für den einwandfreien Ausfall der Vercadmung. Starke Schlamm- und Schmutzbildung führt oft zu rauen Niederschlägen. Es ist deshalb nötig, das Bad ab und zu zu filtrieren. C. H. LOVEN²⁾ empfiehlt in seiner Beschreibung von Cadmium-Anlagen für große Durchsatzmengen:

„Wöchentlich filtrierte Lösungen halten Monate länger als monatlich filtrierte. Nimm wöchentlich einen 1-Liter-Meßzylinder voll Flüssigkeit aus dem durchgerührten Bade heraus und lasse ihn 24 Stunden stehen. Ist mehr als 5 cm³ Bodensatz vorhanden, muß das Bad filtriert werden“.

Wichtig für die Betriebssicherheit des Bades ist auch die Konstanthaltung seiner Zusammensetzung. Am besten ist es, diese wöchentlich analytisch zu überprüfen. Die hierfür in Frage kommenden Methoden sind im Abschnitt „Baduntersuchungen“ (Teil II, E) beschrieben.

7. Nachbehandeln der Niederschläge.

Niederschläge, die infolge ungeeigneter Badzusammensetzung oder mangelhafter Behandlung der Oberfläche des Grundmaterials matt sind, können durch Tauchen in eine Glanzbeize nachträglich auf einen gewissen Glanz gebracht werden.

Das F.P. 757702 vom 28. 6. 1933 der Udylyte Process Co., Kokomo, gibt als geeignete Glanzbeizen folgende Rezepte an:

1. Chromsäure 150 g/l
 Schwefelsäure 3,75 g/l
 Tauchzeit: 5–10 Sekunden.
2. Alkaliperborat 20proz.
 Tauchzeit: 30 Sekunden

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 55 (1929) S. 333/48.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 26 (1928) S. 252/5.

3. Kaliumpermanganat 20 g/l
 Ätznatron 10 g/l
 Tauchzeit: einige Minuten.

Das A. P. 1816837 (vom 4. 8. 1931) von C. A. GANSER schützt als Nachbeize eine verdünnte oxydierende Säure, z. B. Salpetersäure, und zwar ist der Niederschlag ohne vorheriges Trocknen 5–15 Sekunden zu tauchen.

Das DRP. 379365 (vom 19. 3. 1922) der Udylyte Process Co. schützt eine thermische Nachbehandlung der Cadmiumniederschläge bei 150–250° für einige Stunden, welche nicht nur der Entfernung des Wasserstoffes dienen, sondern die Legierungsbildung des Cadmiums mit dem Eisen beschleunigen soll. Hierdurch soll eine bessere Haftfestigkeit des Niederschlages bewirkt werden.

Einer direkten Verchromung von Cadmium steht die Tatsache entgegen, daß Chrom sich auf Cadmium nur matt abscheiden läßt. Es muß also eine dünne Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel aufgebracht werden.

Nach einer Mitteilung von J. WELSPY¹⁾ können Cadmiumniederschläge auch versilbert werden, wenn man sie schnell spült, direkt ins Silberbad bringt, mit 4–5 V 15 Sekunden deckt und dann auf normale Stromverhältnisse zurückgeht.

Nach S. WERNICK²⁾ verhält sich vercadmetes und darauf vernickeltes Eisen in bezug auf seine Korrosionsfestigkeit nicht so gut wie Eisen, welches lediglich mit einem Cadmiumüberzug versehen wurde. Dagegen soll ein nachträglich dünn verzinnter Cadmiumniederschlag besonders guten Korrosionsschutz gewähren³⁾.

8. Umstellung von Cadmiumbädern auf Zink.

Zu diesem heute aktuellen Thema müssen einige Worte gesagt werden.

Da die Zinkbäder, vor allem die Glanzzinkbäder, bereits auf kleinste Mengen Cadmium in unangenehmster Weise reagieren, ist natürlich der sicherste Weg der Umstellung der, den Elektrolyten und die Anoden aus dem Bade zu entfernen, Wanne und Leitungsarmatur nach Herausnahme evtl. vorhandener Glasplatten gründlich zu reinigen und dann die Zinklösung einzubringen. Immerhin ist es von mindestens theoretischem Interesse, einige Angaben aus unveröffentlichten Versuchen des Laboratoriums der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. anzuführen.

Danach lieferte ein Glanzcadmiumbad mit Elektrolytzinkanoden noch für eine Belastung von 10 Amperestunden pro Liter Badlösung reine, glänzende Cadmiumüberzüge. Die bei diesem Punkte matt anfallenden Niederschläge wurden durch Zugabe des vollen Cadmiumgehaltes in Form eines hochprozentigen Verstärkungssalzes sofort wieder glänzend erhalten, jedoch nur für die Dauer von 5 Ah/l. Bei weiterer Verstärkung und Ausarbeitung wurden die Glanzintervalle merklich kleiner.

In einem zweiten Versuch wurde nach dem zweiten Versagen, also nach insgesamt 15 Ah/l, der Zinkgehalt zu 25 g/l festgestellt. Nach Zusatz von 40 g/l Ätznatron wurde in einer Stunde mit 1 A/dm² ein gleichmäßiger, etwas dunkler Zinkniederschlag abgeschieden. Dieser konnte durch Zugabe von Quecksilbersalz oder durch Reinigung mit Schwefelnatrium aufgehellt werden. Im letzteren Falle war es sogar möglich, durch anschließenden Zusatz der fehlenden Chemikalien ein gut arbeitendes Glanzzinkbad zu erhalten.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 645.

²⁾ Metal Ind., Lond. 34 (1929) S. 245/8.

³⁾ C. E. JONES u. M. A. ATUESTA: A. P. 1615707 v. 25. 1. 1927; E. P. 242646 der Brit. THOMSON HOUSTON Co.

IV. Cadmiumlegierungen.

Hierunter sollen nicht nur die eigentlichen Legierungen verstanden werden, sondern die auch in geringen Mengen mitabgeschiedenen Metalle. Es sind zahlreiche Vorschläge hierfür gemacht worden, die Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch hinter den Erwartungen zurückgeblieben.

Über Zink-Cadmium-Legierungen ist beim Zink gesprochen worden. Wie im Zinkbade, hat man auch im Cadmiumbade versucht, mit Quecksilber zu arbeiten, jedoch konnte ein derartiges Bad keine praktische Bedeutung gewinnen. C. J. WERNLUND erhielt darauf das A.P. 1518622 (vom 9. 12. 1924), während ihm das A.P. 1555537 (vom 29. 9. 1925) die Abscheidung von quecksilberhaltigen Cadmiumniederschlägen aus einem cyanidischen, Ätznatron enthaltenden Bade unter Verwendung von Cadmium-Quecksilber-Anoden schützt.

In den A.P. 1556271/2 (vom 6. 10. 1925) beschreibt WERNLUND eine Legierung Zink-Cadmium-Quecksilber mit 2–30% Cadmium, 70–90% Zink, 1–2% Quecksilber aus ätznatronhaltiger cyanidischer Lösung. Für Glanzcadmiumbäder ist bekannt, daß Quecksilber den Glanz der Niederschläge beeinträchtigt.

Von der Abscheidung einer Cadmium-Silber-Legierung versprach man sich sehr viel, da beobachtet worden war, daß ein Prozentsatz von 25–35% Cadmium genügt, das Silber anlaufbeständig zu machen. Eine praktische Verwertung war nur in geringem Maße möglich. Bei Besprechung des Silbers ist hierüber Näheres gesagt. 1892 erhielt COWPER-COLES das E.P. 1391 vom 23. 1. 1892 und das A.P. 487176 vom 29. 11. 1892 auf die Abscheidung aus einem Bade, welches

Silber	4 g/l
Cadmium	86 g/l
Cyankalium	22 g/l

enthielt. Über eigene Untersuchungen teilten C. G. FINK und B. G. GERAPOSTOLU¹⁾ Einzelheiten mit. Danach richtet sich das Verhältnis im Niederschlag nach demjenigen im Bade. Der Cadmiumgehalt des Niederschlages wird erhöht durch Steigerung der Stromdichte oder der Temperatur, dagegen durch Badbewegung vermindert. Zunehmender Cadmiumgehalt im Niederschlag steigert die Härte.

Mit einem derartigen Cadmiumzusatz zum Silberbade arbeitet die London Metallurgical Co. Man nennt diese Art der Versilberung „Arcas-Versilberung“.

Auf die gleichzeitige Abscheidung von Cadmium und Kupfer bzw. Zink erhielt O. SCHMIDT das DRP. 80740 (vom 26. 11. 1893). Tatsächlich lassen sich Legierungen, ähnlich dem Messing, auch aus Cadmium mit Kupfer erzielen, doch tritt Cadmium stets in den Vordergrund. Bereits geringe Mengen von Cadmiumsalz, einem cyanidischen Kupferbade zugefügt, ergeben stark cadmiumhaltige Niederschläge, die in der Farbe weit empfindlicher sind als Messing.

Auch Legierungen aus Cadmium, Kupfer und Nickel lassen sich ohne weiteres herstellen, ohne daß man besondere Anwendungsmöglichkeiten hierfür gefunden hätte.

Das A.P. 2093031 vom 14. 9. 1937 (L. Camel, Ohio) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cadmium-Zinn-Legierungen. Das verwendete Bad setzt sich aus

Cyannatrium	120 g/l
Cadmiumoxyd	37 g/l
Zinnoxid	0,05 g/l
Glucose	6,5 g/l
Ätznatron	22,5 g/l

zusammen. Man arbeitet bei 3–5 V mit 1–4,5 A/dm². Die Temperatur beträgt 15–35°, die Expositionszeit 4–6 Minuten.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 519/21, 562/3.

V. Anwendungsmöglichkeiten.

Die Möglichkeiten der Verwendung des Cadmiums als Überzug sind außerordentlich zahlreich, oder vielmehr sie waren es, bis das Zink als Glanzzinkniederschlag das Cadmium vielfach verdrängte. Während bisher die elektrotechnische Industrie, ferner Kraftwagen- und Flugzeugbau und viele andere Industriezweige in großem Maßstabe vercadmeten, wird in der Zukunft seine Anwendung auf Fälle beschränkt bleiben, für welche es keinen Ersatz gibt, wo also gelötet werden soll oder bestimmte Korrosionsgefahren vorliegen, für die Cadmium besser geeignet ist. Seine Giftigkeit verbietet jede Anwendung, wenn die Möglichkeit der Berührung mit Nahrungsmitteln besteht.

8. Zinn.

I. Einleitung.

1. Allgemeines.

Die schöne weiße Farbe des Zinns, seine verhältnismäßig große chemische Beständigkeit und seine Ungiftigkeit haben diesem Weichmetall zahlreiche Anwendungsgebiete erobert. Im Jahre 1938 wurden in der Welt 148100 t Zinn erzeugt und 151600 t verbraucht. Zinn hat den Vorzug, von der Außenatmosphäre und von Nahrungsmitteln nicht angegriffen zu werden, und findet deshalb in weitem Umfange für Geräte des Haushalts und der Landwirtschaft Verwendung. Auch von Schwefelwasserstoff wird Zinn nicht angegriffen und behält seine weiße Farbe, während z. B. Silber durch schwefelwasserstoffhaltige Atmosphäre in kurzer Zeit geschwärzt wird.

Zinn gehört neben Blei zu den weichsten elektrolytischen Niederschlägen; seine Härte kann durch Zusätze nur geringfügig verbessert werden. Infolge seiner Weichheit haftet das Zinn auch bei mäßiger Entfettung des Grundmetalls in den meisten Fällen sehr fest.

2. Korrosionsschutz durch Zinnüberzüge.

Da Zinn edler ist als Eisen, schützen Zinnniederschläge nur dann, wenn sie dicht sind. Je besser das Grundmaterial ist, desto dichter wird auch der Niederschlag bei gleicher Schichtstärke sein. An Stellen, wo sich Poren oder Risse befinden, tritt die Rostbildung infolge von Lokalelementwirkung beschleunigt auf, wie R. H. LUECK und H. T. BLAIR¹⁾ festgestellt haben. Bei Kupfer, welches sehr häufig verzinkt wird, liegen die Korrosionsschutzverhältnisse grundsätzlich anders als beim Eisen, weil hier der Zinnüberzug das unedlere Metall darstellt und bei beginnender Korrosion als Lösungselektrode wirkt, d. h. Kupfer wird durch Zinn ähnlich geschützt, wie Eisen durch Zink oder Cadmium.

3. Feuerverzinnung und galvanische Verzinnung.

Während die Feuerverzinnung schon sehr lange bekannt ist, wurde die galvanische Verzinnung erst viel später technisch angewendet. Trotzdem gewinnt das elektrolytische Verzinnungsverfahren zunehmend an Boden und hat die Feuerverzinnung bereits aus verschiedenen Großanwendungsgebieten verdrängt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach den Vorteilen und Nachteilen der elektrolytischen Verzinnung, welche wie folgt zu beantworten ist:

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (1928) S. 257/92.

Vorteile:

1. Der Zinnverbrauch ist geringer, weil die Verluste durch Hartzinnbildung wegfallen.
2. Man kann die gewünschte Auflagstärke genau einstellen und selbst dünnste Schichten von 5–6 g Zinn pro m² zur Abscheidung bringen.
3. Die Arbeit ist sauberer und hygienischer, da die ungesunden Dämpfe der Feuerverzinnungsanlagen wegfallen.

Nachteile:

1. Das Zinn kommt matt aus dem Bade und kann erst durch Nachbehandlung einen gewissen Glanz erhalten.
2. Die galvanische Anlage beansprucht mehr Raum.
3. Die Korrosionsbeständigkeit der elektrolytischen Verzinnung ist nicht größer als die der Feuerverzinnung, und die Kosten des galvanischen Verfahrens sind bei gleicher Zinnauflage nicht geringer.
4. Eine Dichtung der Falznähte usw. wie bei der feuerverzinnung findet bei der elektrolytischen Verzinnung nicht statt.

Zusammengefaßt kann man sagen, daß die elektrolytische Verzinnung gegenüber der Feuerverzinnung als Sparverfahren anzusprechen ist.

4. Die beiden Arten von Zinnbädern.

Zinn kann man aus sauren und aus alkalischen Bädern elektrolytisch zur Abscheidung bringen. Saure Zinnbäder gestatten bei entsprechender Bewegung der Ware oder des Bades Stromdichten bis zu 10 A/dm², während man in alkalischen Elektrolyten kaum höher als 3 A/dm² kommt. Wenn man noch berücksichtigt, daß sich das Zinn aus sauren Bädern in zweiwertiger Form, aus alkalischen aber in vierwertiger Form abscheidet, so wird man verstehen, daß man aus sauren Elektrolyten in gleichen Zeiten erheblich stärkere Schichten erhalten kann, zumal die kathodische Stromausbeute alkalischer Bäder nur 70–90% beträgt.

Andererseits haben alkalische Bäder den Vorzug, den Niederschlag in sehr feinkörniger und glatter Form zur Abscheidung zu bringen und außerdem eine ausgezeichnete Streufähigkeit zu besitzen. Als Nachteil alkalischer Bäder ist anzuführen, daß der Niederschlag leicht schwammig ausfallen kann, während die Zusammensetzungen der sauren Bäder bereits so vervollkommen worden sind, daß man Niederschläge in nahezu beliebiger Schichtstärke ausführen kann, ohne daß Schwammbildung auftritt oder daß Knospen im Niederschlag entstehen.

II. Eigenschaften des Zinns.**1. Physikalische Eigenschaften.**

Zinn ist ein silberweißes Metall von geringer Härte; infolge seiner großen Dehnbarkeit kann es zu sehr dünnen Blättern ausgewalzt werden. Es läßt sich mit einer Metalldrahtbürste ohne Schwierigkeit blank kratzen. Die Weichheit der Elektrolytzinnschicht hat aber auch Nachteile: nach A. W. HOTHERSALL und J. C. PRYTHERCH¹⁾ gehen 30–50% aller Poren in Zinniederschlägen auf Kratzer zurück.

Aus dem Schmelzfluß kristallisiert Zinn tetragonal; oberhalb 136° wandelt es sich in die spröde rhombische Modifikation um; unterhalb 18° ist das graue Zinn (Zinnpest) beständig. Beim Biegen von Zinn reiben sich die Kristallite aneinander und verursachen das bekannte „Zinngeschrei“. Nachfolgende physikalischen Eigenschaften verdienen Erwähnung²⁾:

¹⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 38.

²⁾ Siehe a. Tabelle 9 im Teil IV.

Spez. Gewicht des tetragonalen Zinns	7,28
Spez. Gewicht des rhombischen Zinns	6,54
Spez. Gewicht des grauen Zinns	5,75
Atomgewicht	118,7
Schmelzpunkt	232°
Elektrochemisches Abscheidungsäquivalent für Sn^{++}	2,218 g/Ah
Elektrochemisches Abscheidungsäquivalent für Sn^{+++}	1,109 g/Ah.

2. Chemische Eigenschaften.

a) Die Wertigkeiten und ihr Verhalten. Zinn tritt in zwei Wertigkeitsstufen auf: als zweiwertiges Stannoion Sn^{++} und als vierwertiges Stannion Sn^{+++} . Die zweiwertige Stufe liegt in sauren Bädern und in alkalischen Stannitbädern vor, während die vierwertige Stufe den alkalischen Stannatbädern zugrunde liegt. Das zweiwertige Zinn ist ein starkes Reduktionsmittel und hat das Bestreben, in die vierwertige Stufe überzugehen.

b) Chemische Eigenschaften des Metalls. Von Luft und Wasser wird Zinn bei Zimmertemperatur kaum angegriffen; erst bei hoher Temperatur wird es oxydiert und bedeckt sich dann mit einer weißen Oxydschicht. Verdünnte Säuren greifen Zinn nur wenig an; immerhin ist Zinn bei Luftzutritt auch in verdünnter Milchsäure, Essigsäure, Citronensäure, Äpfelsäure und Oxalsäure nicht ganz unlöslich. Nur bei Abwesenheit von Luftsauerstoff, z. B. in Konservenbüchsen, ist der Angriff des Zinns durch organische Säuren zu vernachlässigen.

Konzentrierte Salzsäure löst Zinn unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinn-(2)-chlorid auf: $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{H}_2 + \text{SnCl}_2$. Von konzentrierter Salpetersäure wird Zinn in Metazinnsäure umgewandelt.

Nach F. FOERSTER und J. YAMASAKI¹⁾ ergeben saure und alkalische Zinn-(4)-salz-lösungen mit den OH-Ionen des Wassers im Laufe der Zeit Zinnsäure, welche allmählich in die schwerlösliche Metazinnsäure übergeht. Aus diesem Grunde sehen Zinnbäder gewöhnlich trüb aus und verlieren im Laufe der Zeit Metall durch Ausfällung.

Beim Ansatz saurer Zinnbäder wird man zunächst Zinn-(2)-hydroxyd aus einer Zinnchlorürlösung durch Zugabe von Alkali ausfällen und den Niederschlag nach gründlichem Auswaschen in der gewünschten Säure auflösen.

3. Die Korrosion des Zinns.

a) Die Bildung schwarzer Flecken auf Zinn und verzinnnten Teilen: S. BRENNERT²⁾ konnte zeigen, daß es sich bei der Bildung schwarzer Flecken auf Zinn um eine elektrochemische Zinnoxidbildung handelt. Im einzelnen stellte er folgendes fest:

1. Die sogenannten schwarzen Flecken, welche man manchmal auf Zinn und besonders auf verzinnntem Material beobachtet, sind Folgen eines elektrochemischen Korrosionsvorganges.
2. Die Bildung von schwarzen Flecken beginnt auf einer freien Zinnoberfläche erst, wenn ein bestimmtes Potential gegen die Lösung (das sogenannte Auflösungspotential) erreicht wird; der Wert dieses Potentials hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab.
3. Die schwarzen Flecken können besonders in sehr verdünnten Lösungen weiter wachsen und bestehen hauptsächlich aus Zinn-(2)-oxyd.
4. Die Bildung schwarzer Flecken kann dadurch verhindert werden, daß man das Zinn in Kontakt mit einem weniger edlen Metall (Zink oder Aluminium) hält, wodurch man erreicht, daß das Potential des Zinns unter dem Auflösungspotential bleibt.

¹⁾ Z. Elektrochem. 17 (1911) S. 361/74.

²⁾ Korrosion u. Metallsch. 12 (1936) S. 46/9.

Nach T. P. HOAR¹⁾ werden schwarze Flecken auf Zinn durch Lösungen solcher Salze gebildet, welche mit Zinn-(2)-ionen keine Ausfällung geben (z. B. Chloride, Bromide, Chlorate, Perchlorate, Sulfate und Nitrate), nicht aber durch Salze solcher Anionen, welche mit Zinn unlösliche Niederschläge bilden (z. B. Jodate, Borate, Phosphate, Chromate, Rhodanide, Jodide, Nitrite, Bicarbonate, Permanganate, Ferricyanide, Ferrocyanide und Sulfite). Von den untersuchten Anionen greifen Chloride am stärksten an. Konzentrierte Chloridlösungen wirken stärker als verdünnte Lösungen. Die Chloride des Ammoniums, Magnesiums, Calciums und Zinks verhalten sich ähnlich wie Kalium- und Natriumchlorid, mit dem Unterschied, daß die in Lösungen der zuletzt genannten Chloride gebildeten schwarzen Flecken sich rascher vergrößern. HOAR konnte weiter zeigen, daß die Oxydation von gekratztem Zinn in den ersten Minuten sehr rasch verläuft, aber nach etwa 6 Stunden sehr schwach wird.

b) Die Bildung gelber oder rötlicher Flecken. Elektrolytische Zinnniederschläge werden dann gelb, wenn man sie in feuchten Räumen dicht lagert, so daß die Luft

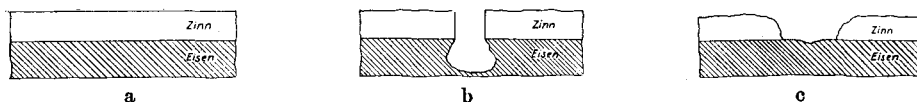


Abb. 437.

keinen Zutritt hat. Durch kathodische Behandlung kann man diese Gelbfärbung beseitigen.

Das Rötlichwerden des Zinnüberzuges ist auf die Bildung von Schwefelzinn zurückzuführen und wurde in Sahnekonserven nach einer Lagerung von mehreren Monaten festgestellt²⁾. Es ist eine Folge zu langer Sterilisation, bzw. zu hoher Temperatur bei der Sterilisation, wobei aktive Schwefelverbindungen frei werden, welche das Zinn angreifen.

Die Schwarzfärbung der Sahne wurde nach etwa 6 Wochen nur an solchen Stellen beobachtet, wo Eisen freilag.

c) Zinn als Lösungselektrode. Unter normalen Bedingungen ist Zinn bekanntlich edler als Eisen; deshalb wird Eisen durch Zinnüberzüge nur dann geschützt, wenn letztere dicht sind (Abb. 437a). An undichten Stellen wird Eisen infolge der Bildung von Lokalelementen Lösungselektrode und dadurch allmählich zerstört (Abb. 437b).

Unter gewissen praktischen Voraussetzungen jedoch kann nach T. P. HOAR³⁾ auch ein Zinnüberzug als Lösungselektrode wirken und das Eisengrundmetall gegen Angriffe schützen (Abb. 436c). Dieser Fall tritt z. B. bei Fruchtkonserven ein, wo das Zinn infolge einer komplexen Bindung oder Ausfällung der in Lösung gehenden Zinnionen durch Proteine oder organische Säuren unedler werden kann als das Eisen.

III. Elektrochemie des Zinns.

1. Allgemeines.

F. FOERSTER und J. YAMASAKI⁴⁾ verdanken wir eine ausführliche Arbeit über das elektrochemische Verhalten des Zinns. Sie führten Messungen der Gleichgewichtspotentiale des Zinns gegen Zinn-(2)-chlorid- und -sulfatlösungen durch und

¹⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 63.

²⁾ C. J. JACKSON, G. R. HOWAT u. T. P. HOAR: Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 49.

³⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 30.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 17 (1911) S. 361/74.

fanden hierbei, daß diese Salze in erheblichem Maße zur Selbstkomplexbildung neigen. Die $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$ -Potentiale sind ähnlich wie in alkalischer Lösung auch in neutraler oder schwach saurer Lösung zeitlich veränderlich, indem der Gehalt an vierwertigen Zinnionen durch Hydrolyse absinkt. In stark salzsaurer Lösung verschwindet diese Veränderlichkeit fast ganz.

Das bedeutsamste Ergebnis ihrer Arbeit erblickten die Forscher in der Feststellung, daß die elektrolytische Reduktion des Zinn-(4)-chlorids an Platinelektroden verzögert wird. Der Hauptgrund für diese Erscheinung wird in der stark komplexen Natur des Zinnchlorids in wäßrigen Lösungen gesucht, wobei nur äußerst kleine Konzentrationen an freien Zinn-(4)-ionen vorhanden sind. Anscheinend verläuft die Nachbildung nicht augenblicklich, so daß der Zinn-(4)-komplex selbst dem kathodischen Angriff unterliegt. In stark salzsauren Lösungen ist das Anion SnCl_6^{4-} dieser Komplex, während in schwach saurer Lösung vermutlich auch sauerstoffhaltige Komplexe vorliegen, welche z. B. beim Platin als Produkte der Hydrolyse salzsaure Lösungen von PtCl_4 wohlbekannt sind.

Die elektrolytischen Abscheidungsformen des Zinns behandelte F. FOERSTER in zwei wichtigen Arbeiten¹⁾²⁾. Schon W. BLUM und H. S. RAWDON³⁾ haben die Formen elektrolytisch abgeschiedener Metalle näher untersucht und kennzeichneten die beiden dabei möglichen Vorgänge treffend dahin, daß das aus einem Ion entladene Metall sich entweder in einer Lage abscheiden kann, die nicht bestimmt ist durch das Gitter bereits vorhandener Kristalle oder in einer Lage, die durch ein solches bestimmt ist. Im ersten Falle handelt es sich um das Auftreten eines neuen Metallkernes, im zweiten um die Weiterentwicklung, das Wachstum eines schon vorhandenen Kristalls. Man kann daher von ungeordneter und geordneter elektrolytischer Metallabscheidung sprechen.

Die beiden Arbeiten FOERSTERS bringen durch zahlreiche Abbildungen wertvolles Material. Es ergab sich, daß die Wirkung der rohen Kresolsulfonsäure auf die Abscheidung des Zinns aus Zinn-(2)-sulfatlösungen auf der Wirkung von Nebenbestandteilen beruht, die in der rohen organischen Säure enthalten sind, z. B. unverändertem Metakresol und harzartigen Kondensationsprodukten. Durch die Absorption dieser Nebenbestandteile am kathodisch abgeschiedenen Zinn wird dessen Neigung zu nadligen Auswüchsen unterdrückt, soweit sie in einer Zinn-(2)-sulfatlösung hervortritt. In Zinn-(2)-chloridlösungen ist das gleiche nicht der Fall. Die Versuche wurden auch auf die elektrolytische Abscheidung von Cadmium ausgedehnt.

F. HALLA⁴⁾ studierte in einer ausführlichen Arbeit die Eigenschaften kieselflußsaurer Zinnbäder und bestimmte u. a. die Abhängigkeit des $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$ -Potentials und des Sn/Sn^{++} -Potentials von der Konzentration, von der Acidität und von verschiedenen Zusätzen im Bade, wobei das Verhältnis zwischen den zweiwertigen und vierwertigen Ionen im Elektrolyten besonders berücksichtigt wurde. Er fand im wesentlichen die bereits von FOERSTER und YAMASAKI für Chlorid- und Sulfatlösungen festgelegten Gesetzmäßigkeiten bestätigt. Außerdem wurde der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven des Zinns in kieselflußsauren Bädern untersucht.

Eine sehr schöne, klassisch zu nennende Arbeit über die kathodischen Abscheidungsformen des Zinns verdanken wir F. FOERSTER und H. DECKERT⁵⁾. Diese

¹⁾ F. FOERSTER u. J. FISCHER: Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 525/34.

²⁾ F. FOERSTER u. K. KLEMM: Z. Elektrochem. 35 (1929) S. 409/26.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 44 (1923) S. 397/425.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 124/38.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 901/23.

Arbeit, auf welche leider im einzelnen nicht eingegangen werden kann, ergab folgendes:

1. Rohe Metakresolsulfonsäure vermag bei der Elektrolyse schwefelsaurer Zinn-(2)-sulfatlösungen die Neigung des kathodisch abgeschiedenen Zinns zum nadligen, senkrecht zur Kathodenebene gerichteten Auswachsen zu unterdrücken und den Zinnniederschlag glatt und feinkörnig zu machen.
2. Diese Wirkung wird von Nebenprodukten hervorgerufen, die bei der Sulfonierung des m-Kresols in kleinen Mengen auftreten.
3. Die Nebenprodukte sind bei Gegenwart von reiner Kresolsulfonsäure molekulardispers gelöst und beeinflussen die Metallabscheidung durch Adsorption am Zinn.
4. Die Menge und Art der Nebenprodukte wird durch die Temperatur und die Zeitdauer der Sulfonierung bestimmt. Oberhalb 120° entstehen neben molekularen auch kolloide Nebenprodukte, die durch Elektrophorese in das Kathodenzinn gelangen.
5. Die Wirkung der adsorbierbaren Stoffe bleibt trotz ihrer geringen Menge lange bestehen und ist in weiten Grenzen von der Stromdichte abhängig. Die kolloiden Stoffe dagegen werden durch Elektrophorese rasch herausgearbeitet, und zwar um so stärker, je höher die Stromdichte ist.
6. Je nach der Konzentration dieser Fremdstoffe wechselt die Form des kathodisch abgeschiedenen Zinns in Abhängigkeit von der Stärke der Adsorption. Ist diese sehr gering, so scheidet sich das Zinn nadlig bis schwammig ab, wird sie größer, so behält das abgeschiedene Zinn die Struktur des als Kathode benutzten Weißblechs bei, indem es körnig oder völlig glatt in dieser Struktur niedergeschlagen wird. Bei noch stärkerer Adsorption wird das Weißblech von feinen ungeordneten Kriställchen überwachsen, und schließlich erscheint das Zinn strukturlos und milchigweiß, zumal wenn auch die Elektrophorese kolloide Stoffe auf das Zinn niederschlägt.
7. Auch reines m-Kresol gibt, wenn es reichlich im Elektrolyten gelöst ist, die gleichen Abscheidungsformen wie die molekulardispersen Nebenprodukte der Sulfonierung; auch das m-Kresol wird wie diese, nur erheblich schwerer, adsorbiert.
8. Die Adsorption wird durch sinkende Temperatur verstärkt und durch steigende Temperatur abgeschwächt; zwischen 0° und 95° kann man aus dem mit m-Kresol gesättigten Elektrolyten alle Formen der Zinnabscheidung erhalten, wie sie durch wechselnde Mengen der adsorbierbaren Stoffe bei 20° zu erzielen sind.
9. Auch andere adsorbierbare Stoffe, wie verschiedene Phenole, die Sulfate von Anilin oder Pyridin und Gelatine beeinflussen je nach dem Grade und der Art ihrer Adsorption die Form der Zinnabscheidung in der angeführten Reihenfolge.
10. Die gleiche Wirkung wie die kapillaraktiven Phenole in saurer Lösung besitzen die ebenfalls kapillaraktiven Pyridine in ammoniakalischen Elektrolyten.
11. In Zinn-(2)-chloridlösungen treten die Wirkungen der adsorbierbaren Stoffe auch hervor, aber viel schwächer als in Zinn-(2)-sulfatlösungen, so daß die hier besonders starke Neigung zu nadligem Auswachsen auch beim Zusammenwirken aller für die Adsorption günstigen Momente nicht ganz unterdrückt werden kann.
12. Da die Adsorption an Kristallspitzen am stärksten, an Kristallflächen aber am schwächsten sein wird, kann sie sich nicht auf die ganze Kathodenfläche gleichmäßig erstrecken; der wechselnde Grad der Adsorptionsstärke wird sich darin äußern, daß die Adsorption entweder nur auf den Spitzen oder auch auf den Kristallkanten oder schließlich auf den Kristallebenen erfolgt.
13. Da die elektrolytische Zinnabscheidung andererseits infolge ihrer geringen Polarisation die Kristallspitzen bevorzugt, wird die kathodische Abscheidung des Zinns bei Gegenwart adsorbierbarer Stoffe durch den Wettbewerb von Adsorption und Zinnabscheidung an den Kristallspitzen und -kanten bestimmt.
14. Auf Grund dieser theoretischen Erwägungen können die verschiedenen bei der Zinnabscheidung beobachteten Formen in ihrer Beziehung zur Stärke der Adsorption gedeutet werden an Hand von Mikrophotographien, die die Struktur der einzelnen Formen wiedergeben.

2. Das Verhalten des Zinns in sauren Lösungen.

a) Schwefelsaure Stannosulfatlösungen. Es stellt sich die Frage, weshalb man nicht auch schwefelsaure Zinn-(2)-sulfatlösungen für die elektrolytische Abscheidung des Zinns verwenden kann. An sich müßte es möglich sein, das Zinn aus schwefelsauren Lösungen in gleicher Weise abzuscheiden wie etwa das Kupfer. An der Bildung kristalliner und nur lose haftender Niederschläge liegt es nicht, weil man diesen Übelstand durch Zugabe geeigneter kolloider oder kapillaraktiver Zusätze auszuschalten vermag.

Der Grund liegt vielmehr darin, daß auch stark schwefelsaure Stannosulfatlösungen an der Luft nicht beständig sind. Man hat festgestellt, daß selbst eine Zinnsulfatlösung mit 200 g/l freier Schwefelsäure schon nach wenigen Tagen trüb wird und nach 1–2 Monaten einen gelblichen Niederschlag abscheidet, welcher zweiwertiges und vierwertiges Zinn enthält. Bei Luftabschluß allerdings bleibt diese Lösung unbegrenzt lange klar; doch nützt diese Tatsache für die Praxis natürlich nichts. Die Aufgabe bestand also darin, die Ausfällung von basischen Zinnsalzen zu verzögern und das Bad hierdurch beständiger zu machen. Hier setzte die Arbeit HOTHERSALLS¹⁾ ein, welcher die Frage stellte, in welchem Ausmaß aromatische Sulfonsäuren und andere Zusätze die Beständigkeit von Zinn-(2)-salzlösungen erhöhen. Nachfolgende Tabelle gibt hierauf eine interessante Antwort. Eine Schwefelsäurelösung mit 100 g/l zweiwertigem Zinn veränderte sich nach einigen Monaten wie folgt:

Zusätze g/l	im Bade zurückbleibendes Zinn		ausgefälltes Zinn %
	%Sn ⁺⁺	%Sn ⁺⁺⁺⁺	
keine Zusätze	8	16	76
10 g Phenolsulfonsäure	59	5	36
50 g Phenolsulfonsäure	70	7	23
10 g Kresolsulfonsäure	55	5	40
50 g Kresolsulfonsäure	82	4	14
250 g Glaubersalz	47	26	27

Die Tabelle ist in der Tat recht aufschlußreich. Sie zeigt, daß in einer schwefelsauren Zinn-(2)-sulfatlösung ohne Zusätze schon nach wenigen Monaten 76% der Zinnmenge ausgefallen sind und 16% zur vierwertigen Stufe oxydiert wurden, während nur noch 8% als zweiwertiges Salz übrigblieben. Bei Gegenwart aromatischer Sulfonsäuren hingegen sinkt nicht nur die Menge des ausgefällten Zinns, sondern auch die Menge des oxydierten Zinns sehr beträchtlich. Am vorteilhaftesten wirkt sich nach dieser Tabelle ein Zusatz von 50 g/l Kresolsulfonsäure aus, wobei nur 14% ausgefällt werden. Am zweitgünstigsten sind 50 g/l Phenolsulfonsäure mit der Ausfällziffer 23. Die Gegenwart aromatischer Sulfonsäuren ist also für die Stabilität saurer Zinnbäder von großer Bedeutung, und zwar aus drei Gründen:

1. um die Metallverluste durch Ausfällung auf ein Mindestmaß zu senken,
2. um die Bildung rauher und poriger Niederschläge durch Einwachsen von Schwebeteilchen zu verhindern,
3. um ein Mitreißen der für die Erzeugung feinkörniger Niederschläge notwendigen Kolloide auszuschalten.

b) Die Bedeutung kolloider und kapillaraktiver Stoffe in Zinnbädern. Versuche haben ergeben, daß organische Sulfonsäuren die Struktur des Niederschlages, mit

¹⁾ A. W. HOTHERSALL u. W. N. BRADSHAW: J. Electrodepositors' techn. Soc. 12 (1936/7) S. 113/28; Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A Nr. 56.

Ausnahme seiner Deckkraft, nicht nennenswert beeinflussen, wenn sie chemisch rein sind; in ungereinigter Form aber enthalten die Säuren Nebenprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsprodukte, welche den Niederschlag feiner kristallin machen; doch sind diese Nebenprodukte für praktische Zwecke nicht genügend wirksam. Nach HOTHERSALL müssen noch aromatische Hydroxy-Verbindungen (wie β -Naphthol oder Resorcin) und Kolloide (wie Leim, Gelatine oder Lysalbinsäure) zugesetzt werden, wenn der Niederschlag die praktisch nötige Feinkörnigkeit besitzen soll.

c) Hothersall und Bradshaws¹⁾ Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Zusatzkombinationen. Als Ausgangselektrolyt diente folgende Lösung:

Zinn als Zinn-(2)-sulfat	30 g/l
Schwefelsäure	60 g/l
Kresolsulfonsäure	100 g/l.

Das Zinn wurde anodisch in Schwefelsäure gelöst und die Kresolsulfonsäure nachher zugesetzt. Mit dieser Lösung wurden drei verschiedene Zusatzkombinationen ausprobiert.

	Bad I	Bad II	Bad III
Gelatine	2 g/l	—	—
Lysalbinsäure, roh . .	—	1 g/l	1 g/l
β -Naphthol	1 g/l	1 g/l	—
Resorcin	—	—	20 g/l

Um die erhaltenen Niederschläge auch quantitativ vergleichen zu können, wendeten die Autoren folgende, zum Teil selbst entwickelte Prüfmethode an, die sich auf die Deckkraft, die Porigkeit und die Biegefestigkeit von Niederschlägen bezogen:

1. Die Prüfung der Deckkraft. Die wichtigste Eigenschaft eines sauren Zinnbades ist seine Deckkraft, weil keine andere Metallabscheidung so langsam überläuft wie die Zinnabscheidung aus sauren Bädern. Nun läuft ein Niederschlag bekanntlich um so rascher über, je höher die Stromdichte ist. Die Deckkraft wurde deshalb gemessen durch die Bestimmung der kleinsten Stromdichte, welche nötig ist, um bei einer Niederschlagsstärke von $1,2 \mu$ einen eben schon deckenden Niederschlag zu geben. Die Prüfung auf Deckung geschah mit einem Vergrößerungsglas. Die gemessene Mindeststromdichte ist hiernach ein Maß für die Deckkraft des Zinnbades: je kleiner die Stromdichte, desto größer die Deckkraft.

Naturgemäß müssen bei solchen Messungen Temperatur, Größe und Form der Badwanne, Elektrodenmaterial usw. streng konstant gehalten werden. Die Bestimmungen wurden bei folgenden Stromdichten durchgeführt: 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 1,5 A/dm². Nebenbei sei noch bemerkt: da sich erfahrungsgemäß auch die Badspannung mit der Deckkraft des Bades verändert (vermutlich infolge steigender kathodischer Polarisation), gibt die Badspannung bereits einen Hinweis auf das voraussichtliche Verhalten einer Lösung.

2. Die Porigkeit wurde nach der Heißwassermethode bestimmt. Zur Vermeidung von Versuchsfehlern wurden stets das gleiche Material, saubere Anoden und sorgfältig gefilterte Bäder verwendet.

3. Der Einfluß der Verformung auf den Niederschlag wurde bestimmt durch Biegen eines Bleches in ganz bestimmter Weise mit nachfolgender Heiß-

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 31/48; Int. Tin Res. Publ. Nr. 83.

wasserprobe. Elektrolytische Zinnniederschläge sind gegen mechanische Verformung empfindlicher als Niederschläge anderer Metalle.

Nachfolgende Tabelle faßt das Ergebnis der HOTHERSALLSchen Untersuchungen zusammen:

Bad Nr.	Deckkraft A/dm ²	Beständigkeit des Bades	Porenzahl pro dm ² bei 2,5 μ Auflagestärke		Korrosion an Biegekanten
			bei 0,5 A/dm ²	bei 1,5 A/dm ²	
I	0,1	geringer	204	668	stärker
II	0,05	am besten	705	1004	wenig
III	1,0	am geringsten	10000	325	am stärksten

Diese Tabelle zeigt, daß Bad II nicht nur die beste Deckkraft und Beständigkeit besitzt, sondern daß Niederschläge aus diesem Bad auch die beste Biegefestigkeit aufweisen. Am wenigsten günstig ist wohl das Bad III, welches bei geringer Deckkraft und Beständigkeit sich hinsichtlich der Korrosion an Biegekanten am ungünstigsten verhält. Die geringere Beständigkeit der Bäder I und III ist darauf zurückzuführen, daß Gelatine und Resorcin in stark saurer Lösung zersetzt bzw. herausgearbeitet werden. Die angegebenen Porenwerte beziehen sich auf die dünne Auflagestärke von 2,5 μ . Hiernach scheint das Bad I für geringe Niederschlagsstärken am günstigsten zu sein. Bei größeren Schichtstärken von 13 und 25 μ erhielten die Autoren aus allen drei Bädern bei normaler Stromdichte porenfreie Niederschläge. Interessant ist dabei, daß Kathodenbewegung die Porigkeit des Niederschlages erniedrigt, und daß die Niederschläge auch bei 25 μ Auflagestärke sehr porig ausfallen, sofern mit Stromdichten von 2 A/dm² gearbeitet wird. Vermutlich wachsen bei diesen höheren Stromdichten organische Stoffe in den Niederschlag ein.

3. Das Verhalten des Zinns in alkalischen Lösungen.

In alkalischen Lösungen kann Zinn als zweiwertiges Stannition oder als vierwertiges Stannation vorkommen.

Das Stannitbad ist in den meisten Fällen eine Lösung von Zinn-(2)-chlorid in überschüssiger Kalilauge und benötigt zur Erzielung glatter Niederschläge einen organischen Zusatz.

Während Stannitbäder heute praktisch keine Rolle mehr spielen, wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Stannatlösungen gerade während der letzten 10 Jahre ausführlich studiert.

L. WRIGHT und F. TAYLOR¹⁾ untersuchten die Arbeitsweise von alkalischen Zinnbädern der nachfolgenden Zusammensetzung und Eigenschaften:

	I	II	III
Spez. Gewicht	1,08	1,05	1,097
Spez. Leitfähigkeit bei 18° . $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$75,4 \cdot 10^{-3}$	$71,8 \cdot 10^{-3}$	$81,0 \cdot 10^{-3}$
Zinngehalt g/l	5,9	11,6	6,4
davon als zweiwert. Zinn vorhanden g/l	0,5	0,6	0,5
Ätznatron g/l	2,7	13,8	8,5
Soda g/l	46,0	16,5	66,9
kathodische Stromausbeute %	67	43	83

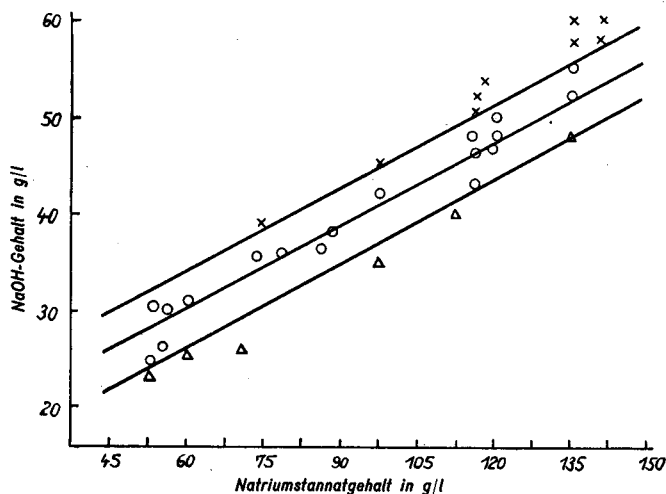
Die Untersuchungen ergaben die erst später genauer erforschte Tatsache, daß die Messung der anodischen Stromausbeute in alkalischen Bädern recht schwierig

¹⁾ Metal Ind., Lond. 40 (1932) S. 449/51.

ist, da sich die Zinnanoden sehr unregelmäßig auflösen. Zeitweise liegt das Metall frei und zeitweise ist es mit einem schwarzen oder gelblich grünen Film bedeckt.

F. FOERSTER und M. DOLCH¹⁾ untersuchten das anodische Verhalten von Zinn und stellten bereits im Jahre 1910 fest, daß Zinn unter normalen Bedingungen nicht vierwertig, sondern zweiwertig anodisch in Lösung geht.

E. NÄF²⁾ setzte diese Untersuchung fort und zeigte, daß es möglich ist, neben Zinn-(2)-ionen auch Zinn-(4)-ionen anodisch in Lösung zu bringen. Letzteres gelingt insbesondere dann, wenn sich auf den Anoden durch entsprechend hohe Stromdichten eine Oxydschicht gebildet hat. Doch waren die Arbeitsbedingungen, unter denen diese Schichtbildung eintritt, damals noch nicht genauer bekannt, und es



× Schwammige Niederschläge o Blanke Anoden und gute Niederschläge Δ Bedeckte Anoden.

Abb. 438.

trat häufig der Fall ein, daß die Anoden wieder aktiv wurden und durch die Verunreinigung des Bades mit Zinn-(2)-ionen seine gute Arbeitsweise verdarben.

Im Zuge seiner Arbeiten stellte F. OPLINGER³⁾ fest, daß das Verhältnis des Ätznatrongehaltes zum Metallgehalt die Arbeitsweise des Elektrolyten beeinflusst, und zwar in dem Sinne, daß bei zu hohem Ätznatrongehalt schwammige Niederschläge entstehen. Eine quantitative Untersuchung ergab die in Abb. 438 zusammengefaßten Beobachtungen. Die Versuche wurden bei 65–75° durchgeführt; man erkennt, daß gute Niederschläge nur bei einem bestimmten Verhältnis zwischen Stannatgehalt und Ätznatrongehalt zu erzielen sind. Etwa entstehende Zinn-(2)-ionen werden durch laufende Zusätze von oxydierenden Stoffen in Zinn-(4)-ionen übergeführt.

Die von OPLINGER vorgeschlagene Arbeitsweise ist aber nur anwendbar, wenn durch richtige Wahl der anodischen Stromdichte dafür gesorgt wird, daß möglichst wenig Zinn in zweiwertiger Form anodisch in Lösung geht; Zinn-(2)-ionen kann man durch regelmäßige Zusätze von Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumperborat beseitigen. Versuche haben gezeigt, daß das vierwertige Zinn durch die Wasser-

¹⁾ Z. Elektrochem. 16 (1910) S. 599/606.

²⁾ Diss. Dresden 1911 (SV.).

³⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 529/32.

stoffentwicklung an der Kathode, welche die Metallabscheidung begleitet, nicht reduziert wird.

Nach Beobachtungen von A. W. HOTHERSALL, S. G. CLARKE und D. J. MAC-NAUGHTAN¹⁾ genügt bereits eine Menge von 0,2 g/l Zinn-(2)-ionen im Bade, um die Bildung schwammiger Niederschläge zu bewirken. Aus diesem Grunde wählten die genannten Forscher den Ausweg, in ihren Bädern nur noch unlösliche Anoden (Nickelanoden) zu verwenden, wodurch die Gefahr der Bildung von Zinn-(2)-ionen zwangsläufig wegfiel. Das herausgearbeitete Metall wurde durch Zugabe konzentrierter Stannatlösungen ergänzt. Die Methode hat den Nachteil, daß der Ätznatrongehalt des Bades immer weiter ansteigt, was eine umständliche Regenerierung des Elektrolyten mit löslichen und unlöslichen Anoden auf elektrolytischem Wege erforderlich macht.

Es wurde also weder durch OPLINGER noch durch HOTHERSALL und Mitarbeiter das Problem des einwandfreien Verzinnens in Stannatbädern befriedigend gelöst. In dieses Entwicklungsstadium der alkalischen Verzinnung fällt die Arbeit G. HÄNSELS²⁾, der sich in einer ausführlichen Untersuchung um die Klärung der Frage bemühte, unter welchen Bedingungen Zinn in alkalischen Bädern ausschließlich als Stannat in Lösung geht. Um diese Bedingungen zahlenmäßig zu erfassen, ermittelte er unter den verschiedensten Versuchsverhältnissen die an einer Zinnanode auftretenden Potentiale.

HÄNSEL zeigte, daß es bei der Elektrolyse von Stannatlösungen möglich ist, das Zinn an der Anode restlos in der vierwertigen Form in Lösung zu bringen. Es muß lediglich unter Einhaltung bestimmter Bedingungen hinsichtlich Badzusammensetzung, Stromdichte und Temperatur erst durch geeignete Formierung der Anode auf derselben eine hauchdünne Schicht von gelblichem Zinnoxid erzeugt werden. Zur Erzeugung dieser Oxydschicht ist eine Mindeststromdichte erforderlich, die mit steigendem Ätznatrongehalt, steigendem Zinngehalt und steigender Temperatur ebenfalls ansteigt. Es liegt hier ein Fall von mechanischer Passivität vor. Der Einfluß der verschiedenen Arbeitsbedingungen auf die Bildung der anodischen Schicht ist in der Arbeit durch zahlreiche Schaubilder erläutert.

Es wird folgender Elektrolyt und nachfolgende Arbeitsweise empfohlen:

Natriumstannat	22,4 g/l
Ätznatron	5-6 g/l
Stromdichte	1,5 A/dm ²
Temperatur	70°.

Da sich an der Anode bei zu niedrigem Ätznatrongehalt Zinnsäure bildet, welche die Stromausbeute sehr stark verändert, sollte man den Gehalt an freiem Ätznatron nicht unter 3 g/l sinken lassen. Ein Kennzeichen für zu geringen Ätznatrongehalt ist die Badspannung.

Bei 40-45° beträgt die anodische und kathodische Stromausbeute nur etwa 25%.

Die Formierung der Anode erreicht man am besten durch langsames Einhängen unter Strom.

Das Verfahren HÄNSELS wurde unter Patentschutz gestellt³⁾.

L. E. STOUT und A. H. BAUM⁴⁾ setzten die Arbeit HÄNSELS fort und bestimmten die Größe der kritischen anodischen Stromdichte in konzentrierteren Lösungen. Gleichzeitig machten sie Angaben über die Höhe des freien Ätznatrongehaltes, der

¹⁾ Metal Ind., Lond. 44 (1934) S. 471/3, 517/20.

²⁾ Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 314/21.

³⁾ DRP. 581013 vom 1. 4. 1932 der Siemens & Halske A.-G., Berlin.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 52 (1938) S. 157/60, 183/5.

in der Arbeit HÄNSELS zu wenig berücksichtigt wurde. Die kritische Stromdichte bei einer bestimmten Temperatur wurde durch langsame Erhöhung des Stromdurchgangs mittels eines Schiebewiderstandes bestimmt, wobei das Amperemeter beim Erreichen des kritischen Punktes plötzlich stark abfiel. Mit dem plötzlichen Abfall der Amperezahl geht ein gleichzeitiges Ansteigen der Spannung parallel. Zusammengefaßt ergab die Arbeit von STOUT und BAUM folgendes:

1. Die kritischen Anodenstromdichten werden bestimmt durch den freien, überschüssigen Ätznatrongehalt.
2. Bei niedrigem Ätznatrongehalt ist die Verarmung des Bades an Zinn beinahe ausschließlich eine Folge der Ausfällung von Zinn in Form von Metazinnsäure.
3. Steigender Ätznatrongehalt verringert die Neigung zur Hydrolyse; bei sehr hoher Alkalität ist die Hydrolyse fast Null.
4. Zugabe von Ätznatron erniedrigt die anodische und kathodische Stromausbeute; Erhöhung des Natriumstannatgehaltes erhöht die kathodische Stromausbeute.
5. Die kathodischen und anodischen Stromausbeuten nehmen bei steigender Stromdichte in ungleichem Maße ab; die anodische Ausbeute nimmt stärker ab.
6. Es ist möglich, Zinn aus Natriumstannatbädern als glatten, zusammenhängenden Niederschlag selbst bei hohem Ätznatrongehalt mit polarisierten Anoden abzuschneiden. Dies widerspricht den Ergebnissen OPLINGERS, welcher vermutlich keine polarisierten Anoden verwendete.
7. Ein Bad, welches 116 g/l Natriumstannat enthält und hinsichtlich seiner Alkalität 1,34 normal ist, verringert seinen Zinngehalt nicht und gibt gute, saubere Niederschläge während 8 Stunden unter den folgenden Bedingungen:

kathodische Stromdichte . . . 3 A/dm²
 anodische Stromdichte . . . 1,6 A/dm²
 Spannung 3,5 V
 Temperatur 60°.

Die anodische und kathodische Stromausbeute beträgt 50 bzw. 53,2%.

Tabelle I gibt ein Bild der kritischen Stromdichten von alkalischen Stannatlösungen verschiedener Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle I.

Zusammensetzung		kritische Anodenstromdichte in A/dm ²		
Na ₂ SnO ₃ g/l	NaOH n	bei 55°	bei 60°	bei 65°
133	1,52	6,28	8,55	9,90
127	1,32	5,01	6,55	7,84
111	1,10	4,75	5,42	6,00
107	1,25	7,10	8,35	9,40
106	1,38	9,65	11,7	14,7
83	0,75	2,26	2,94	3,34
82	0,87	4,40	5,88	6,82
81	1,00	7,07	8,31	9,55
81	1,11	9,71	11,5	14,0
81	1,24	15,2	17,8	18,4
64	0,84	6,90	8,64	9,10
64	0,95	10,0	11,0	13,1
64	1,12	14,0	16,1	17,6
63	0,72	5,10	6,05	7,86
63	0,60	—	3,20	3,55

S. BAIER und R. M. ANGLES¹⁾²⁾ stellten Untersuchungen über den Einfluß der Badzusammensetzung und der Arbeitsbedingungen auf das Aussehen von Zinnniederschlägen sowie auf die Stromausbeute und die kritischen Stromdichten an und fanden folgendes:

1. Das Aussehen der Niederschläge wird durch Änderungen der Temperatur und des Gehaltes an freiem Alkali im Bade über einen weiten Bereich nicht beeinflusst.
2. Die kathodische Stromausbeute wird erhöht durch steigenden Metallgehalt.
 „ „ „ „ erhöht durch steigende Temperatur.
 „ „ „ „ herabgesetzt durch steigende Stromdichte.
 „ „ „ „ herabgesetzt durch steigenden Ätznatrongehalt.
 „ „ „ „ herabgesetzt durch steigenden Sodagehalt.
3. Das Gleichgewicht zwischen anodischer und kathodischer Stromausbeute ist meistens dann gewährleistet, wenn die wirksame Anodenfläche $\frac{1}{2}-\frac{1}{3}$ der Kathodenfläche beträgt.

Die kritische Stromdichte steigt mit steigendem Metallgehalt.

„ „ „ steigt mit steigendem Ätznatrongehalt.

„ „ „ steigt mit steigender Temperatur.

„ „ „ sinkt mit steigendem Sodagehalt.

4. Stannatbäder benötigen das Vorhandensein von freiem Ätznatron, welches die Ausfällung von Zinn durch Hydrolyse verhindert. Folgende Mengen sind für diesen Zweck ausreichend:

Bis	30 g/l Zinn	10 g/l freies Ätznatron,
von	30–60 g/l Zinn	15 g/l freies Ätznatron,
über	60 g/l Zinn	20 g/l freies Ätznatron.

5. Während die anodische Stromwirkung den schützenden Oxydfilm bildet, wird dieser gleichzeitig durch den freien Ätznatrongehalt im Bade unter Stannatbildung aufgelöst. Daraus folgt, daß sich solange kein Film bilden wird, als die Lösungsgeschwindigkeit größer ist als die Bildungsgeschwindigkeit. Als kritische Stromdichte bezeichnet man jene Stromdichte, bei welcher beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Oberhalb der kritischen Stromdichte ist die Filmbildungsgeschwindigkeit größer als die Auflösungsgeschwindigkeit.

Der Film schlägt von gelb über braun nach schwarz um; der schwarze Film ist in Ätznatronlösung nur schwer löslich. Beim Arbeiten unterhalb der kritischen Stromdichte kann die elektrolytische Aktion unter dem Film stattfinden, wodurch er mit derselben Geschwindigkeit wieder gebildet wird, mit der er sich chemisch auflöst. Die Stärke des Films hängt von der Stromdichte ab: mit sinkender Stromdichte wird der Film dünner, bis er schließlich porös wird und durchbricht. Das Dünnerwerden erkennt man an der Änderung seiner Farbe und am Absinken der Badspannung.

In der Praxis ist das Überziehen der Anoden mit einem Film sehr leicht durchzuführen, wenn das Bad mit einem Ampere- und Voltmeter ausgestattet ist. Man hält den Strom oberhalb der kritischen Stromdichte, bis die Amperezahl langsam zurückgeht und die Voltzahl um 1,5–2 V ansteigt. Hiernach läßt man den hohen Strom noch etwa 1 Minute wirken und senkt dann die Amperezahl auf ihren normalen Wert.

Bei Stromunterbrechungen im Bade von mehr als einigen Sekunden muß der Film neu aufgebaut werden. Mit Rücksicht auf diese Notwendigkeit ist es wichtig, in solchen Bädern kontinuierlich zu arbeiten und die Stromverbindungen so sicher als möglich zu machen. Insbesondere sollte der Kontakt der Anoden durch Anschrauben sichergestellt werden. Wenn man die Anoden lediglich an Haken einhängt, kann es leicht vorkommen, daß einzelne Anoden zu wenig Kontakt haben; innerhalb kurzer Zeit wird dann Stannit gebildet und das Bad verdorben.

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 1/30.

²⁾ Int. Tin Res. Publ. Nr. 82.

6. In der Praxis kann das Bad bis zu 20% überbelastet und bis zu 50% unterbelastet werden, vorausgesetzt, daß die durchschnittliche Beschickung konstant bleibt. Über der oberen Stromdichtegrenze neigen die Anoden dazu, völlig passiv zu werden, während sich unterhalb der unteren Grenze der Film auflösen kann. Bei Beachtung des Gesagten wird das Bad über lange Zeit hin konstant bleiben, obwohl eine gelegentliche Analyse des Zinngehaltes und kleine Korrekturen der Anodenfläche immer nötig sein werden.
7. Es ist unwahrscheinlich, daß bei 1,5 A/dm² wesentlich höhere Stromausbeuten als 85% und bei 3 A/dm² wesentlich höhere Stromausbeuten als 75% erhalten werden können.
8. Um festzustellen, wie sich der Stromdurchgang bei bestimmten Arbeitsbedingungen auf im Bade hängende lösliche und unlösliche Anoden verteilt, wurden Versuche mit folgender Badzusammensetzung durchgeführt, wobei sich bei 75° die in der Tabelle verzeichneten Werte ergaben:

Zinn 33 g/l
 Ätznatron 10 g/l.

Durchschnittl. Stromdichte A/dm ²	Stromdurchgang	
	durch die Zinnanode	durch die Stahlanode
	%	%
0,5	81	19
1,5	50	50
4,5	36	64

Die Versuchsanordnung war so, daß die Kathode in der Mitte lag, während zu beiden Seiten in gleichen Abständen je eine Zinn- und eine Stahlanode angeordnet wurden. Man sieht, daß die Stromverteilung durch die Stärke des Films auf der Zinnanode beeinflußt wird; je höher die anodische Stromdichte, desto stärker der Film. Jeder Faktor, welcher die Filmstärke beeinflußt, z. B. Temperatur und freier Ätznatrongehalt, wird auch die Stromverteilung beeinflussen.

Die Mitverwendung unlöslicher Anoden verursacht nicht in allen Fällen eine Verarmung des Zinngehaltes im Bade. Durch entsprechende Wahl der anodischen und kathodischen Stromdichte und der davon abhängigen Stromausbeute kann man solche Verluste ausgleichen.

9. Nachfolgende Tabelle gibt die kritischen anodischen Stromdichten für verschiedene Badzusammensetzungen und Temperaturen:

Zusammensetzung der Lösung			Kritische Stromdichte in A/dm ²			
Zinn g/l	fr. Ätznatron g/l	Soda calc. g/l	70°	75°	80°	85°
25	10	—	—	—	6,4	7,1
33	10	—	5,7	6,8	7,5	—
33	15	—	7,1	7,8	9,2	—
40	12,5	—	6,4	7,3	9,2	—
50	15	—	8,7	10,1	11,3	—
25	10	100	—	—	5,3	6,0
33	10	100	4,3	4,9	5,6	—
33	15	100	4,9	5,8	6,9	—
40	12,5	100	5,2	5,8	7,6	—
50	15	100	6,9	7,6	8,2	—

10. Die Abb. 439 bis 441 erläutern die Abhängigkeit der kathodischen Stromausbeute von der Stromdichte, der Badzusammensetzung und der Temperatur.

4. Weitere hier nicht besprochene Arbeiten.

Die bis zum Jahre 1913 veröffentlichten Arbeiten auf dem Gebiete der elektrolitischen Abscheidung von Zinn wurden von E. F. KERN¹⁾ zusammengestellt. Eine Bibliographie der Verzinnung gab A. ERSPANER²⁾.

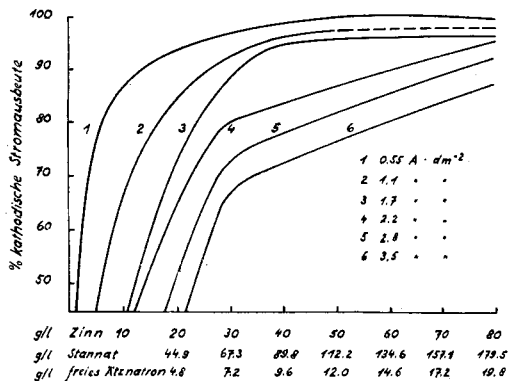


Abb. 439. Einfluß der Badzusammensetzung auf die kathodische Stromausbeute bei verschiedenen Stromdichten. Temperatur 70°.

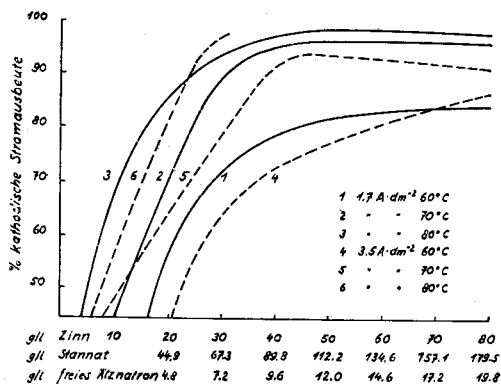


Abb. 440. Einfluß der Badzusammensetzung auf die kathodische Stromausbeute bei verschiedenen Temperaturen.

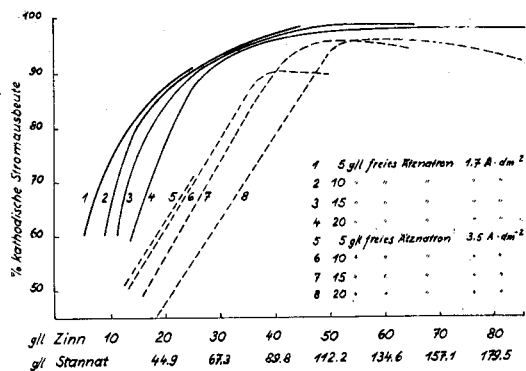


Abb. 441. Die Wirkung des Stannatgehaltes auf die kathodische Stromausbeute bei verschiedenen Ätznatrongehalten. Temperatur: 80°.

IV. Saure Zinnbäder.

1. Allgemeines.

Saure Zinnbäder haben gegenüber alkalischen Elektrolyten folgende Vorzüge:

- Wegfall der Baderwärmung,
- niedrige Badspannung,
- fast 100proz. Stromausbeute,
- doppelte Metallabscheidung, da das Zinn aus seiner zweiwertigen Form abgeschieden wird.

Saure Bäder sind deshalb überall dort am Platze, wo hohe Leistungen verlangt werden. In dichter und technisch einwandfreier Form wurden Zinnniederschläge

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 193/232.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 33 (1935) S. 238.

zum ersten Male wohl von SCHLÖTTER aus phenolsulfosauren Zinnsalzlösungen abgeschieden. Wenn man die Konzentration dieser Bäder auf 10° Bé erhöht, kann man Stromdichten von 2 A/dm² anwenden, ohne daß sich Schwammbildung bemerkbar macht. Bei Temperaturerhöhung und Bewegung des Bades kann man mit noch höheren Stromdichten arbeiten.

MÄKELT gelang es, aus schwefelsauren Lösungen Zinn durch Zusatz adsorbierender Substanzen, wie Eugenol, Phenol usw. in dichter Form abzuschcheiden.

B. NEUMANN verwendet für Zwecke der Zinnraffination als Bad eine 10proz. Schwefelnatriumlösung, welche nur 2% Zinn enthält. Aus diesem Bade kann man bei 80–90° und mit Stromdichten von 0,5 A/dm² Zinn auch in starken Schichten abscheiden; die Badspannung beträgt nur 0,25 V. Sehr störend ist der Geruch dieser Schwefelnatriumbäder.

2. Die Zusammensetzung saurer Zinnbäder unter Berücksichtigung des Patentschrifttums.

Nachfolgendes Bad eignet sich zur Erzeugung dickerer Zinnniederschläge:

Zinn als Zinn-(2)-sulfat	30 g/l
Schwefelsäure konz.	70 g/l
Leim	15 g/l.

Das Bad arbeitet mit 1–2 A/dm² und muß bewegt werden, weil es sonst dunkle Niederschläge liefert. Auch eine Erwärmung auf etwa 40° wirkt sich auf die Güte und Farbe des Niederschlages günstig aus. Der Zusatz von Leim ist unbedingt notwendig, wenn man einen feinkörnigen Niederschlag erhalten will.

F. FOERSTER empfahl ein Zinnbad nachfolgender Zusammensetzung:

Zinn-(2)-sulfat	55 g/l
Schwefelsäure konz. chem. rein	15 g/l
m-Kresolsulfonsäure	30 g/l.

Das DRP. 299792 SCHLÖTTERS¹⁾ vom 16. 3. 1917 beschreibt ein Verfahren zur Erzeugung von festhaftenden und dichten Niederschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß man alkali- und ammoniumfreien sauren einfachen Zinnsalzlösungen Kolloide oder kapillaraktive Substanzen zusetzt.

Rezeptbeispiel:

Zinn-(2)-chlorid	150 g/l
Salzsäure	5 g/l
Gelatine	2 g/l
Phenol	5 g/l.

Das DRP. 376755 (TH. ROCKSCH²⁾) empfiehlt ein Zinnbad nachfolgender Zusammensetzung:

Zinnsalz krist.	200 g/l
Salzsäure 30proz.	230 g/l.

Ein Zinnbad, welches durch anodische Auflösung von Zinn in saurer Natriumfluoridlösung erzeugt wird, wurde von L. SCHULTE⁴⁾ angegeben.

Das DRP. 327584 (A. E. BATTLE, Aldgate) vom 15. 6. 1915 (sowie das Schw.P. 73804 vom 8. 7. 1915) empfiehlt zur elektrolytischen Verzinnung Bäder, welche aus einer Lösung eines Zinnsalzes oder mehrerer Zinnsalze in konzentrierter oder

¹⁾ = F. P. 519446 vom 8. 7. 1920; = E. P. 148334 vom 9. 7. 1920; beide D. Prior. vom 15. 3. 1917.

²⁾ Zusatzpatent zu DRP. 370194 vom 13. 8. 1922.

³⁾ Siehe a. DRP. 277157 vom 12. 9. 1912 v. G. MICHAUD u. E. DELASSON.

⁴⁾ A. P. 1423686 vom 25. 7. 1922.

verdünnter Phosphorsäure bestehen; z. B. hat sich eine Lösung von 50 g/l Zinnsalz in 10proz. Phosphorsäure gut bewährt.

Das DRP. 457874 (Studiengesellschaft für Wirtschaft und Industrie m. b. H., München) vom 13. 5. 1926 schützt oxalathaltige Zinnbäder mit einem Zusatz von Dithionsäure.

Das A.P. 1540354 (F. C. MATHERS) vom 2. 6. 1925 empfiehlt Zinnbäder zur Abscheidung feinkristalliner, glatter Niederschläge, welche Zinnsulfat, Kresol und Gelatine enthalten.

Das A.P. 2156427 der International Smelting and Refining Co. vom 2. 5. 1939 beschreibt die elektrolytische Abscheidung feinkristalliner Zinnüberzüge aus Bädern, welche aromatische Säuren und eine Mineralsäure enthalten.

Rezeptbeispiel:

Gelöstes Zinn	35 g/l
Schwefelsäure	115 g/l
Pyrolignolsäure	12 g/l
Kresol	6 g/l
Gelatine	eine kleine Menge.

Das E.P. 443429 vom 27. 8. 1934 von SCHLÖTTER sowie das Schwz.P. 185429 vom 31. 5. 1936 der Galvanocor A.-G. beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von glänzenden Zinnniederschlägen aus sauren kolloidhaltigen Zinnsalzlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt verwendet wird, der mindestens zwei verschiedene organische Kolloide enthält, wovon das eine lyophilen und das andere lyophoben Charakter besitzt.

Rezeptbeispiel:

Zinn als Zinn-(2)-salz	25 g/l
Schwefelsäure konz. chem. rein	75 g/l
Leim	1 g/l
Phenolharz	1,5 g/l
α -Naphthol	0,5 g/l.

Das E.P. 493701 (H. R. PRISTON, Captain) vom 7. 4. 1937 empfiehlt elektrolytische Zinnbäder, welche β -Naphthol oder Amylphenol enthalten.

Rezeptbeispiel:

Zinnsulfat	30 g/l
freie Schwefelsäure	50 g/l
Kresolsulfonsäure	50 g/l
Lysalbinsäure	1 g/l
β -Naphthol	1 g/l.

Die Bäder werden durch anodische Auflösung hergestellt.

Über borflußsaure Zinnbäder bringt der nächste Abschnitt Näheres. Weniger geeignet als die Borflußsäure ist nach E. F. KERN die Kieselflußsäure¹⁾.

3. Bäder zur elektrolytischen Zinnraffination.

Eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten auf dem Gebiete der elektrolytischen Zinnraffination verdanken wir E. F. KERN¹⁾. Wenn die Elektrometallurgie im allgemeinen auch etwas andere Wege geht wie die Galvanotechnik, so sind Beobachtungen auf dem einen Schwestergebiet in den meisten Fällen auch wertvoll für die Weiterentwicklung des anderen. KERN stellt zusammenfassend folgendes fest:

Ohne Zusatz wurden die besten Niederschläge aus einem Bad erhalten, das 60 g/l Zinn als Zinnsulfat und 70 g/l Schwefelsäure enthielt. Die zweitbesten Nieder-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 38 (1920) S. 143/66.

schläge ergab ein naphthalinsulfonsaures Zinnbad, während an dritter Stelle Zinn-(2)-chlorid- und Zinn-(2)-borfluoridbäder standen. Weniger gut eignen sich kieselflußsaure Bäder, obwohl KERN¹⁾ auch aus diesen unter Zusatz von Aloin zufriedenstellende Niederschläge erhalten konnte. In keinem Fall gelang es, ohne Zusatzmittel glatte Niederschläge abzuscheiden. Mit Zusatzmitteln wurden die besten Niederschläge aus borflußsauren Zinnbädern und aus Zinn-(2)-sulfatbädern erzielt, welche 1 g/l Pepton enthielten. Die optimale Schwefelsäurekonzentration für Sulfatbäder beträgt 50–70 g/l. Bei Anwendung von weniger als 25 g/l Schwefelsäure wird die Lösung nach einigen Tagen trüb. Erwärmung der Lösungen erwies sich als günstig, weil hierdurch das Potential gesenkt wird. Außerdem wird die Wirksamkeit der Zusatzmittel durch Erwärmung erhöht, d. h. in erwärmten Bädern sind geringere Zusatzmengen erforderlich.

In USA. wurde ein kieselflußsaures Zinnbad mit Zusätzen von Leim und Kresol zur elektrolytischen Zinnraffination (in den Jahren 1915–1917) von der American Smelting and Refining Co. angewendet.

Eine ausführliche Arbeit über „die elektrolytische Zinnabscheidung aus borfluorwasserstoffsaurer Lösung“ verdanken wir L. KAATZ²⁾. Nach einer kritischen Besprechung der früheren Verfahren zur elektrolytischen Zinnengewinnung aus sauren und alkalischen Bädern faßt KAATZ die Ergebnisse seiner Arbeit wie folgt zusammen:

Die Herstellung des Elektrolyten erfolgte durch Lösen von kristallinischer Borsäure in 40proz. Flußsäure und durch Absättigen der so gewonnenen Borfluorwasserstoffsäure mit Zinn-(2)-hydroxyd.

Die Stromdichte ist von großem Einfluß auf die Beschaffenheit des Zinnniederschlags. Die Abscheidung einer zusammenhängenden Zinnschicht erfolgt bei einer Stromdichte von 0,5 A/dm²; Erniedrigung derselben hat Schwammbildung, Erhöhung aber hat Kristallbildung zur Folge.

Versuche mit verschiedenen Zinn- und Säure-Konzentrationen ergaben, daß bei einem Gehalt des Elektrolyten von 6% Zinn und 6% freier Borflußsäure das Zinn sich in einer glänzenden zusammenhängenden Schicht niederschlägt.

Die Stromausbeute beträgt 98%.

Zusätze von Gelatine, Stärke und dergleichen üben auf die Beschaffenheit des Zinnniederschlags keinen Einfluß aus.

Als bestes Kathodenmaterial erwies sich Zinn, da auf anderen Metallen Kristall- oder Schwammbildung eintritt.

Die Raffination von Zinnlegierungen ließ sich in diesem Elektrolyten glatt durchführen: Aus Zinn-Antimon-Legierungen erfolgt die Abscheidung eines antimonfreien Zinnniederschlags bis zu einem Antimon-Gehalt von 40%, bei einer Stromausbeute von ungefähr 98%.

Aus handelsüblichem kupfer- und eisenhaltigem Britanniametall ließ sich reines Zinn gewinnen.

Die Raffination von Zinn-Blei-Legierungen gelingt ohne weiteres bis zu einem Bleigehalt der Legierung von ungefähr 10%. Bei höherem Bleigehalt gehen geringe Bleimengen in Lösung und müssen durch entsprechenden Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt werden. Auf diese Weise können Zinn-Blei-Legierungen bis zu 50% Bleigehalt raffiniert werden.

5. Zusätze für saure Zinnbäder (unter Berücksichtigung des Patentschrifttums).

a) Verschiedenes. Kolloidzusätze haben in sauren und alkalischen Zinnbädern den Zweck, die Bildung glatter feinkristalliner Niederschläge zu gewährleisten. Ohne Kolloidzusatz entstehen einzelne Kristalle, welche immer weiter wachsen und untereinander keinen Zusammenhalt haben; der Niederschlag wird grobnetzig und ist für Zwecke des Oberflächenschutzes ungeeignet. Setzt man dem Bade aber

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 33 (1918) S. 155/68.

²⁾ Diss. Univ. Berlin 1910 (SV.).

Kolloide zu, so scheiden sich kleinste Kriställchen dicht nebeneinander in zusammenhängender Form ab, und zwar um so dichter, mit je höheren Stromdichten gearbeitet wird.

b) Metallsalzzusätze. Phenolsulfosaure Zinnbäder sind gegen Zusätze bzw. Verunreinigungen von schwefelsauren Nickel-, Kobalt-, Zink- und Mangansalzen weitgehend unempfindlich. Durch praktische Versuche wurde festgestellt, daß die genannten Fremdmetallsulfate bis zu einem Gehalt von 80 g/l überhaupt nicht stören; bei 150 g/l Fremdmetallsulfat vergrößert sich das Kristallkorn des Niederschlages etwas; trotzdem konnten in den so erzeugten Niederschlägen nicht einmal Spuren des Fremdmetalls nachgewiesen werden.

Das DRP. 205051 (J. FEITH, Frechen) vom 13. 3. 1907 schützt als Zusatz zu galvanischen Zinnbädern geringe Mengen von Cadmium.

Das DRP. 359803 (Gesellschaft für Bergbau und Hüttenwesen, Berlin) vom 17. 11. 1916 empfiehlt, pyrophosphorsauren Zinnbädern Aluminiumpyrophosphat zuzusetzen.

c) Sonstige Zusätze. Das DRP. 641107 der Harshaw Chemical Co. vom 30. 5. 1933 beschreibt ein Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Zinn aus einem freie Schwefelsäure enthaltenden Zinnsulfatbad mit einem Zusatz, dessen Ausgangsstoffe Kresol, gegebenenfalls Leim und Schwefelsäure sind, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Bad gearbeitet wird, welchem ein bei höchstens 110° sulfoniertes Kondensationsprodukt von gereinigtem Kresol mit Formaldehyd oder Gelatine oder Öl-Alcin zugefügt wird.

Beispiel: 40 Gewichtsteile Leim werden mit so viel Wasser erweicht, wie gerade ausreicht, den Leim zu bedecken. Es kann allmählich erwärmt werden, jedoch nicht über 80–90°. Etwa 110 Gewichtsteile gereinigtes und von der Ortho-Verbindung befreites Kresol werden hinzugegemischt und auf nicht über 75° erwärmt, bis die Reaktion vollständig ist; dann werden etwa 240 Gewichtsteile konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt, und das Ganze wird nicht über 110°, zweckmäßig nicht über 100° erhitzt.

Das DRP. 350151 der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. vom 5. 12. 1920 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von dichten, harten, leicht polierbaren galvanischen Zinnniederschlägen von besonders weißer Farbe, dadurch gekennzeichnet, daß galvanischen Zinnbädern Härtungszusätze in Form von Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz gemacht werden, und zwar entweder einzeln oder Gemenge derselben, jedoch nur so weit, daß das Gewicht der Zusatzmetalle höchstens 20% des Gewichtes des im Bad enthaltenen Zinnmetalls erreicht.

V. Alkalische Zinnbäder.

1. Allgemeines.

Überall, wo es auf gute Stromlinienstreuung und auf möglichst glatte, feinkörnige Niederschläge ankommt, wird man sich alkalischer Zinnbäder bedienen.

Alkalische Zinnbäder besitzen gegenüber den sauren Elektrolyten die nachfolgend angeführten Vorteile und Nachteile.

Vorteile:

- a) Gleichzeitige Wirkung als Entfettungsbad.
- b) Gute Streufähigkeit.
- c) Feinkörnige Niederschläge.
- d) Keine Korrosion des Wannenmaterials.

Nachteile:

- a) Hohe Arbeitstemperaturen von 70–90°.
- b) Geringere Höchststromdichten als im sauren Bade.

- c) Die kathodische Stromausbeute beträgt nur etwa 60–85%.
- d) Das vierwertige Stannat scheidet pro Amperestunde theoretisch nur halb so viel Zinn ab wie die meist zweiwertigen sauren Bäder.
- e) Bei Fehlern in der Badführung oder in der Wahl der richtigen anodischen Stromdichte werden die Niederschläge infolge Bildung von Zinn-(2)-ionen schwammig.
- f) Die anodische Stromausbeute ist geringer als die kathodische Stromausbeute; deshalb muß der Zinngehalt des Bades öfter durch Zugabe von Natriumstannat ergänzt werden, was kostspielig ist, da das Zinn im Natriumstannat etwa 50% mehr kostet als das Anodenzinn.

Trotz dieser Nachteile setzen sich die alkalischen Zinnbäder gegenüber den sauren Elektrolyten in neuerer Zeit mehr und mehr durch.

2. Stannitbäder.

Die industrielle Anwendung des alkalischen Zinnbades setzte mit der Einführung des ROSELEURschen Elektrolyten um 1850 ein. Dieses Bad enthielt neben wenig Zinn-(2)-chlorid sehr viel Natriumpyrophosphat, besaß einen p_H -Wert von etwa 12 und arbeitete mit Stromdichten von 0,2–0,4 A/dm². Bei stärkerem Ansatz des Bades hinsichtlich des Metallgehaltes konnte man bis 1 A/dm² anwenden. Zusätze von Glucose oder Dextrin sorgten für die Glätte des Niederschlages. Dieses zweiwertige alkalische Zinnbad ist verhältnismäßig unbeständig, da das Stannit starke Neigung zeigt, in Stannat überzugehen, wodurch die Arbeitsweise des Bades ungünstig beeinflußt wird.

LOBSTEIN hat 1871 eine schwache Lösung von Zinnchlorid in Ätznatron mit einem Gehalt von Cyankali patentiert erhalten. Eine Lösung aus Zinn-(2)-chlorid und Ätznatron wird in dem Buch „Practical Electroplating“ von BEDDLE 1909 beschrieben. Hier wird empfohlen, in der Kälte mit 1–1,5 V zu arbeiten und den Niederschlag nach Herausnehmen der Ware aus dem Bad von Zeit zu Zeit zu kratzen. BARCLAY und HAINSWORTH beschrieben 1912 eine Lösung von Zinn-(2)-chlorid in Ätzkali, MATHERS und BELL im Jahre 1920 Stannitlösungen mit Zusatzstoffen und erklärten deren Verhalten. Sie bewiesen, daß zusammenhängende Niederschläge nur dann erhalten werden können, wenn genügend organische Stoffe vorhanden sind, z. B. Balsam, Kopaiva oder Harz. Gleichzeitig zeigten sie, daß auch beim Vorhandensein von Zusatzstoffen schwammige Niederschläge erhalten werden, wenn die Stannitkonzentration unter einem bestimmten Wert liegt. Schließlich stellten sie fest, daß Stannit durch den Luftsauerstoff langsam oxydiert wird, bis schließlich der Stannitionengehalt zur Bildung glatter Niederschläge nicht mehr ausreicht.

Die englische Kriegsindustrie verwendete während des Weltkrieges, wie W. R. BARCLAY¹⁾ angibt, nach den Vorschlägen der Universität Sheffield ein alkalisches Stannitbad, das durch Auflösung von Zinn-(2)-hydroxyd $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$ in starker Natronlauge unter Zusatz von Natriumpyrophosphat angesetzt wurde. Dieses Bad wurde u. a. auch von F. C. MATHERS und W. H. BELL²⁾ untersucht. PROCTOR empfiehlt, alkalischen Stannitbädern eine größere Menge von Ätznatron und etwas Bleicarbonat zur Verbesserung der Arbeitsweise zuzusetzen.

Die Mehrzahl der in England verwendeten alkalischen Zinnbäder bestand früher aus Chlorzinn, Ätzkali, Pottasche und einer Spur Gelatine. Die Lösung ist einfach zu handhaben, leicht zu korrigieren und billig. Bäder auf Natriumstannatbasis beginnen sich erst in letzter Zeit langsam einzuführen.

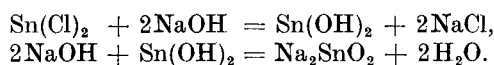
¹⁾ Metal Ind., Lond. 18 (1921) S. 43/7.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 18 (1920) S. 558; Metal Ind., Lond. 17 (1920) S. 405.

In USA. ist vor dem Bekanntwerden des Stannatbades das alkalische Stannitbad oft verwendet worden, insbesondere während des Weltkrieges. Es hatte die nachfolgende Zusammensetzung¹⁾:

Zinn-(2)-chlorid	30 g/l
Ätznatron	75 g/l
Dextrose	60 g/l.

Beim Ansatz des Bades wird das Zinn-(2)-chlorid durch Ätznatron nach folgenden beiden Formeln in Natriumstannit übergeführt:



Dextrose oder Mischungen von Dextrose und Dextrin haben sich als ausgezeichnete Zusatzmittel erwiesen. Das alkalische Stannitbad arbeitet bei 50° mit Stromdichten bis zu 1 A/dm².

W. FRAINE²⁾ empfiehlt das nachfolgende Zinnbad:

Zinn-(2)-chlorid	30 g/l
Ätznatron	75 g/l
Glucose	60 g/l.

Weitere Stannitbadzusammensetzungen sind folgende:

Ätzkali	101 g/l
Zinn-(2)-chlorid krist.	68 g/l
Pepton	0,7 g/l.

Wenn man in diesem Rezept das Ätzkali durch 72 g/l Ätznatron ersetzt, fallen die Niederschläge weicher aus.

Ätznatron	25 g/l
Cyankalium 100proz.	10 g/l
Zinnchlorür, krist.	25 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	0,4 V
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l	0,13 V
Stromdichte	0,2 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	6° Bé
Spez. Badwiderstand	1,27 $\Omega \cdot \text{dm}$.

S. BAIER und R. M. ANGLES³⁾ prüften die Arbeitsweise der folgenden beiden typischen Stannitbäder nach.

Bei der Nachprüfung fanden die Autoren folgendes:

A. Beim warmen Stannitbad.

1. Im Temperaturbereich von 60–90° wurden einwandfreie Niederschläge erhalten, wenn der Gehalt an Sn⁺⁺ zwischen 5,5 und 12 g/l lag.
2. Zwischen 60 und 80° soll die Stromdichte 0,5–0,6 A/dm² betragen; zwischen 80 und 90° 0,7–0,8 A/dm².
3. Von Zeit zu Zeit muß Leim oder Gelatine zugesetzt werden, weil die Wirkung dieser Zusatzstoffe rasch nachläßt.
4. Die kathodische Stromausbeute lag in jedem Fall über 95%, auf zweiwertiges Zinn gerechnet, und schien fast unabhängig von Stromdichte, Temperatur, Zinn- und freiem Alkaligehalt zu sein.

¹⁾ W. BLUM u. G. B. HOGABOOM: Principles of Electroplating (SV.) S. 343.

³⁾ Brass World 26 (1930) S. 237.

²⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 1/30; Int. Tin Res. Publ. Nr. 82.

	Warmes Stannitbad		Kaltes Stannitbad	
	g/l	g/l lt. Analyse	g/l	g/l lt. Analyse
Zinn-(2)-chlorid	12,5	—	37,5	—
Ätzkali	50,0	—	100,0	—
Gelatine	0,5	—	0,5	—
Zinn.	—	5,8	—	13,5
Ätzkali frei	—	33,6	—	64,8
entspr. Ätznatron frei	—	24,0	—	43,2
Temperatur. °C	58–60		20	
Anoden	reines Zinn		reines Zinn	
Verhältnis von Anoden- zu Kathoden- fläche	2:1 oder 1,5:1		2:1	
Spannung V	0,5		unter 0,5	
Stromdichte A/dm ²	0,54		0,54	
Erforderliche Einhängszeit zur Ab- scheidung von 25 μ min	95		95	

5. Wenn der Zinngehalt über 15 g/l lag, bildeten sich ungleichmäßige Niederschläge.

6. Bei Verwendung der äquivalenten Menge Ätznatron an Stelle von Ätzkali bildeten sich bereits bei 11 g/l Zinn ungleichmäßige Niederschläge.

B. Beim kalten Stannitbad.

1. Dieses Bad verhält sich ähnlich wie das heiße Bad; nur der zulässige Metallgehalt liegt in einem engeren Bereich.
2. Eine Lösung mit 7 g/l Zinn und 63 g/l freiem Ätzkali gibt über 0,4 A/dm² schwammige Niederschläge, während eine Lösung mit 26 g/l Zinn und 66 g/l freiem Ätzkali ungleichmäßige Niederschläge liefert.
3. Wenn Ätznatron an Stelle von Ätzkali verwendet wurde, konnten überhaupt keine befriedigenden Überzüge erhalten werden.

3. Stannatbäder.

a) **Allgemeines.** Gegenüber den Stannitbädern bedeutete die Einführung der Stannatbäder einen erheblichen technischen Fortschritt. Im Gegensatz zu Stannitbädern können Stannatbäder glatte weiße Niederschläge über einen weiten Konzentrationsbereich hin ergeben (2,5–90 g/l Zinn), wobei keine Verschlechterung im Aussehen des Niederschlages oder ein Anbrennen bei steigender Stromdichte zu beobachten ist.

Im Jahre 1910 wurde von ELSNER¹⁾ zum ersten Male die Verwendung einer Lösung von Zinn-(4)-chlorid und Ätzkali vorgeschlagen. Natriumstannat wurde als wesentlicher Bestandteil alkalischer Zinnbäder in den Jahren 1924–1925 wohl von CH. H. PROCTOR²⁾ zum ersten Male verwendet.

Beide erwähnten Bäder enthalten organische Zusatzstoffe. Im Jahre 1929 wurde von PROCTOR³⁾ ein Natriumstannatbad vorgeschlagen, welches Natriumacetat und Natriumperborat oder Wasserstoffsuperoxyd enthielt. 1931 beschrieb F. OPLINGER⁴⁾ eine ähnliche Lösung und veröffentlichte eine Anweisung zur Kontrolle

¹⁾ MAC MILLAN: Electrometallurgy (SV.) 3. Aufl. S. 249.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 23 (1925) S. 499/500.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 267/8.

⁴⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 529/32.

⁵⁾ A. P. 1919000 vom 18. 7. 1933; E. I. Du Pont de Nemours & Co. Wilmington.

des Bades. 1934 zeigten A. W. HOTHERSALL, S. G. CLARKE und D. J. MACNAUGH-TAN¹⁾, daß es am sichersten ist, mit unlöslichen Anoden zu arbeiten.

b) Die Ausgangssalze, ihre Reinheit und ihre spezifische Aufgabe. 1. Das Natriumstannat liefert das Metall, welches an der Kathode abgeschieden wird. Die Stromausbeute ist nur dann hoch, wenn das Bad mindestens 60 g/l Stannat enthält.

Die Zusammensetzung des handelsüblichen Salzes entspricht etwa der Formel $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, doch schwankt der Metallgehalt mit der Darstellungsmethode. Es gibt zwei handelsübliche Qualitäten mit 32–34% Zinn und mit 38–48% Zinn. Natriumstannat kann nach den beiden folgenden Darstellungsweisen gewonnen werden:

a) Durch Schmelzen von Zinnerz oder pulverförmigem Zinn mit Ätznatron bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Natriumnitrat oder Mangandioxyd, wobei häufig Kochsalz zugesetzt wird.

b) Durch anodische Entzinnung von Weißblechabfällen in Natronlauge.

2. Die Verunreinigungen des handelsüblichen Natriumstannats. Verunreinigungen mit Chlorid und Nitrat rühren von der ersten Darstellungsmethode, Verunreinigungen mit Blei oder Antimon von der zweiten Darstellungsmethode her.

BAIER und ANGLES²⁾ fanden in handelsüblichen Stannaten folgende Verunreinigungen:

Ätznatron	3–8%
Soda	1–5%
Kochsalz	0,2–15%
Natriumnitrat (Prozentsatz wurde nicht bestimmt)	
Spuren von Eisen, Antimon und Blei.	

Ätznatron und Soda können in diesen Mengen nicht als Verunreinigungen bezeichnet werden. Auch Kochsalz schadet in kleinen Mengen nicht. Hingegen ist Natriumnitrat schädlich, da es die Stromausbeute senkt, wie folgende Tabelle²⁾ zeigt:

Natriumnitrat	kathodische Stromausbeute
g/l	%
0	87,9
2,5	63,5
20,0	18

0,12 g/l Antimon verursachen die Bildung dunkler Streifen; bei Anwesenheit größerer Antimonmengen werden die Niederschläge schwarz.

3. Die Analyse der Verunreinigungen nach BAIER und ANGLES²⁾.

Prüfung auf Chloride: Das Salz wird in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, worauf man Silbernitrat zusetzt.

Prüfung auf Nitrate: Eine Probe des Salzes wird in wenigen cm³ Natronlauge gelöst und ein kleines Stück Aluminiumfolie zugegeben: bei Anwesenheit von Nitraten bildet sich Ammoniak, welches mit Lackmuspapier nachgewiesen werden kann. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt 1%.

Prüfung auf Antimon: 1 g Stannat wird in 10 cm³ Salzsäure 1 : 1 gelöst und erwärmt. Hierauf wird ein blanker Kupferstreifen eingetaucht: bei Anwesenheit von Antimon erscheint auf dem Kupfer die charakteristische Purpurfärbung des Kupferantimons, welche bei größeren Antimonmengen in grau umschlägt. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt 0,1%.

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 9 (1934) S. 101/24.

²⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 1/30.

Prüfung auf Blei: Man löst 1 g Stannat in 10 cm³ 5proz. Ätznatronlösung, filtert und setzt 2 Tropfen verdünnte Ammoniumsulfatlösung zu. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt 0,05%.

4. Die spezifische Wirkung des Ätznatrons. Das Ätznatron wirkt als Leitsalz und befördert die anodische Auflösung. Bei Abwesenheit von Ätznatron bildet sich auf den Zinnanoden eine isolierende Schicht.

5. Die spezifische Wirkung des Natriumacetats. Das Natriumacetat dient als Puffer wie Borsäure in Nickelbädern.

6. Die spezifische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds oder Natriumperborats. Diese Oxydationsmittel sorgen dafür, daß das Zinn im Bade stets in vierwertiger Form vorliegt.

c) Badzusammensetzungen (unter Berücksichtigung des Patentschrifttums).

1. Das Stannat-Acetat-Bad. Im Jahre 1928 entwickelte die Roessler & Hasslacher Chemical Co., welche jetzt zu Du Pont de Nemours & Co. gehört, das Natriumstannat-Acetat-Bad, welches durch einfache Kontrollmöglichkeit und durch die Bildung glatter weißer Niederschläge gekennzeichnet ist. Die Zusammensetzung und Kontrolle dieses Bades sind Gegenstand der A.P. 1841978 vom 19. 1. 1932 und 1919000 vom 18. 7. 1933. Die Hauptbestandteile dieses Bades sind Natriumstannat, Natriumacetat und Ätznatron.

Veröffentlichungen über diesen Badtypus sind von CH. H. PROCTOR¹⁾ und von F. OPLINGER²⁾ erschienen. Für das Stannat-Acetat-Bad werden folgende Badzusammensetzungen empfohlen:

	für ruhende Bäder	für Trommelbäder
Natriumstannat . .	90 g/l	120 g/l
Ätznatron	7,5 g/l	30 g/l
Natriumacetat . .	15,0 g/l	30 g/l
Natriumperborat .	0,5 g/l	0,5 g/l.

Arbeitsbedingungen für ruhende Bäder:

kathodische Stromdichte . . .	0,6–6 A/dm ²
anodische Stromdichte	0,5–2,5 A/dm ²
Spannung	4–6 V
Temperatur	60–80°.

Arbeitsbedingungen für Trommelbäder:

anodische Stromdichte	so niedrig wie möglich
Spannung	nicht weniger als 6 V
Temperatur	71–82°.

Da das Bad kathodisch mehr Zinn abscheidet als gleichzeitig anodisch in Lösung geht, muß der Metallgehalt des Elektrolyten durch regelmäßigen Zusatz einer Vorratslösung (z. B. gesättigter Natriumstannatlösung) konstant gehalten werden. Die Arbeitsvorschrift für dieses Bad wurde in der letzten Zeit etwas geändert, indem eine tägliche Zugabe von Oxydationsmitteln heute nicht mehr empfohlen wird. Diese Zusätze werden nur bei neuen Bädern gemacht oder dann, wenn sich im Bade Zinn-(2)-ionen gebildet haben. Allgemein wird die Wichtigkeit der Abstimmung der anodischen Stromdichte auf den Ätznatrongehalt betont.

BAIER und ANGLES³⁾ haben mit diesem Bade eine Anzahl von Versuchen durchgeführt und gefunden, daß das Acetatbad sich ebenso verhält wie ein einfaches Stannatbad: die Gegenwart von Natriumacetat oder Wasserstoffsuperoxyd verschiebt die kritische anodische Stromdichte nicht wesentlich.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 267/8.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 529/32.

³⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 15 (1939) S. 1/30.

Ein anderes Natriumstannat-Acetat-Bad wurde in Frankreich entwickelt¹⁾ und ist wie folgt zusammengesetzt:

Natriumstannat	75 g/l
Natriumacetat	12,5 g/l
Ätznatron	12,5 g/l
Stärke	0,7 g/l.

Die Stärke wird in kaltem Wasser gelöst, kurz aufgekocht und dann erst zugegeben. Das Bad arbeitet bei 50–60°, wobei man teilweise Zinnanoden und teilweise Eisenanoden verwendet.

2. Das Bad zum Arbeiten mit unlöslichen Anoden. Im Jahre 1934 zeigten A. W. HOTHERSALL, S. G. CLARKE und D. J. MACNAUGHTAN²⁾, daß man bereits mit einfachen Natriumstannatlösungen zufriedenstellend verzinnen kann. Sie beschrieben ein Stannatbad, das mit unlöslichen Anoden arbeitet, und empfahlen folgende Zusammensetzung:

Zinn als Natriumstannat . . .	85 g/l
freies Ätznatron	15–20 g/l
Temperatur	70–75°
Kathodische Stromdichte . . .	1,5–2 A/dm ²
Anoden	Nickel oder Eisen
Wanne	Geschweißte Eisenwanne mit Drahtglasauskleidung.

Der Stannatgehalt muß bei Verwendung unlöslicher Anoden naturgemäß höher liegen als in Bädern, die mit löslichen Anoden arbeiten. Mit diesem Bad ist ein Elektrolyt auch für ungeübte Hände geschaffen worden. Allerdings wird hierbei ein zweiter Prozeß zum Regenerieren der Badlösung benötigt. Da spätere Arbeiten (HÄNSEL) gezeigt haben, daß man auch mit löslichen Anoden gute Niederschläge erhalten kann, sofern für die Bildung einer entsprechenden Filmschicht gesorgt wird, ist das Arbeiten mit unlöslichen Anoden auf besondere Anwendungsgebiete zurückgedrängt worden, z. B. auf die Innenverzinnung von Rohren.

S. HEIMAN und W. W. LUCASSE³⁾ empfehlen als Ergebnis ihrer Versuche ein Bad folgender Zusammensetzung:

Natriumstannat	180 g/l
Ätznatron	15 g/l
Temperatur	75°
Anodische und kathodische Stromdichte . . .	2–2,5 A/dm ²
Anodische und kathodische Stromausbeute . . .	80%.

Nach den Angaben der Verfasser sollen die Niederschläge aus diesem Bad schön weiß ausfallen. Allerdings erscheint der empfohlene Stannatgehalt reichlich hoch.

Das DRP. 492790 (Vulcan Detinning Co., Sewaren, USA.) vom 14. 4. 1927 empfiehlt zur Konstanthaltung des Metallgehaltes in Zinnbädern Zusätze von gefällter Zinnsäure, welche leicht in Säuren oder Alkali löslich ist.

Das DRP. 299794 (M. SCHLÖTTER) vom 8. 3. 1917 empfiehlt Stannatbäder so anzusetzen, daß sie außer dem Stannation und dem Hydroxylion keine weiteren Anionen (Säureradikale) enthalten.

¹⁾ U: Galvano 33 (1935) S. 32.

²⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 9 (1934) S. 101/24.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 161/4.

4. Zusätze für alkalische Zinnbäder.

In Stannatbädern wurden zahlreiche organische Zusatzstoffe ausprobiert, z. B. Gelatine, Stärke, Colophonium, Harzabkömmlinge, Malonsäure, Milchsäure usw. Keiner dieser Zusätze vermag wirklich glänzende Niederschläge zu erzeugen.

F. C. MATHERS und W. H. BELL¹⁾ haben den Einfluß von Zusätzen auf die Arbeitsweise alkalischer Stannitbäder untersucht und nachfolgendes gefunden:

Copaivabalsam und ähnliche organische Fettsäuren erzeugten glatte, festhaftende Niederschläge in Natriumstannitbädern, welche wie folgt zusammengesetzt waren:

Zinn-(2)-chlorid krist.	6%
Ätznatron	6%
Zusatzmittel.	0,1%
Stromdichte	0,5 A/dm ²
Temperatur	75–90°.

Das Stannitbad hat den Nachteil, daß das Salz allmählich zu Stannat oxydiert wird, wodurch sich die Arbeitsweise des Elektrolyten verschlechtert. Auch Zusätze von Cyannatrium brachten keinen Vorteil, so daß das Bad für Verzinnungszwecke nicht empfohlen werden kann.

Den Einfluß nachfolgend genannter Zusätze auf die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus Stannatbädern haben L. E. STOUT und A. ERSPAMER²⁾ studiert: Natriumperborat, Kasein, Glucose, Stärke, Triäthanolamin, Aloin, Glycerol, Äthylenglykol, Weinsäure, Malonsäure und Milchsäure. Von sämtlichen untersuchten Zusätzen wirkte Milchsäure in einer Konzentration von 0,6 g/l am besten. Günstige Wirkungen haben außerdem noch Malonsäure, Äthylenglykol und Weinsäure. Die Alkalität und der Gehalt an Zusatzstoffen beeinflussen die Zinnabscheidung. Das von den Verfassern empfohlene Bad ist wie folgt zusammengesetzt:

Natriumstannat	90 g/l
Ätznatron	7,5 g/l
Milchsäure	0,6 g/l.

Ein Vergleich dieses Elektrolyten mit dem Stannat-Acetat-Bad ergab, daß das Milchsäurebad bei kurzen Einhängenzeiten etwas glattere Niederschläge liefert. Nach zweistündiger Einhängezeit jedoch sahen die Niederschläge aus dem Acetatbad besser aus.

Nach neueren Forschungen sinkt die kathodische Stromausbeute mit der Menge des Zusatzmittels. Z. B. wurden in einem normalen Stannatbad nach Zugabe verschiedener Zusatzmittel folgende Stromausbeutewerte gefunden:

Zusatzmittel	g/l	Stromausbeute in %
—	0	87
Natriumacetat	15	86,5
Milchsäure	5	71
Kaliumresinat	0,25	65
Natriumoleat	0,5	59
Natriumcyanid	2,5	64

Die Zahlen gelten nur annähernd, da es gerade hier schwierig ist, reproduzierbare Meßwerte zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß diese Senkung der kathodischen Stromausbeute nur bei Stannatbädern und nicht bei Stannitbädern auftritt.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 38 (1920) S. 135/42.

²⁾ Trans. electrochem. Soc: 68 (1935) S. 483/92.

Daraus ergibt sich, daß man Zusatzstoffe bei Stannatbädern nach Möglichkeit vermeiden soll.

Das DRP. 350151 vom 5. 12. 1920 der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. empfiehlt zur Härtung von Zinnniederschlägen aus Stannatbädern einen Zusatz geringer Mengen von Kupfer- oder Nickelsalzen. Bei Zugabe größerer Mengen von Cyannickelkalium bilden sich harte und brüchige Niederschläge, die etwa 18–25% Nickel enthalten.

Das DRP. 670403 der E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington vom 23. 5. 1936 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung glänzender metallischer Überzüge auf metallischen Flächen, z. B. auf Eisen oder kaltgewalztem Stahl, wobei der galvanisch aufgebrauchte Überzug in einem nicht oxydierenden Medium, z. B. in Talg, auf eine zu seiner Schmelzung ausreichende Temperatur erhitzt und dann durch Abkühlen wieder verfestigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Überzug außer Zinn eine kleine Menge von Kupfer, Nickel, Silber oder Kobalt enthält.

Beispiel: Es wird ein Bad mit

Natriumstannat	150 g/l
Natriumhydroxyd	11,25 g/l
Natriumacetat	15 g/l

angesetzt, in welchem man so viel Cyannickelkalium $[\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NaCN}]$ auflöst, daß der Gehalt an Nickel 0,01 g/l beträgt. In diesem Bad wird bei 65° mit einer Stromdichte von 1,6 A/dm² verzinkt. Die verzinkten Teile werden gewaschen, getrocknet, darauf durch 10–30 Sekunden langes Eintauchen in geschmolzenen Talg auf 250° erhitzt und dann an der Luft gekühlt. Es wird ein glänzender, blanker, spiegelähnlicher Überzug erzielt.

VI. Sonstige Zinnbäder.

1. Neutrale Zinnbäder.

Ein Bad, welches früher häufig verwendet wurde, ist wie folgt zusammengesetzt:

Pyrophosphorsaures Natron.	40 g/l
Zinnchlorür, geschmolzen	16 g/l
Zinnchlorür, krist.	4 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	2 V
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l	0,4 V
Stromdichte	0,2 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Konzentration	5° Be
Spez. Badwiderstand	4,02 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,0233
Stromausbeute	99%
Niederschlagsstärke	0,00591 mm/h.

Als Anoden sind gegossene Zinnanoden zu verwenden, wobei die Anodenfläche ebenso groß wie die Warenfläche zu wählen ist.

Die Chemikalien sind in der vorgeschriebenen Reihenfolge zu lösen; das Bad wird stets etwas trüb aussehen. Der Niederschlag wird nach kurzer Einhängeweit matt und ist öfter zu kratzen. Eisen und Kupfer sind leicht zu verzinnen. Zink wird vor der Verzinnung am besten verkupfert oder vermessingt.

Das gleiche Bad wurde bei 50–60° von A. LOTTERMOSER und H. BREHM¹⁾ untersucht. Es zeigte eine Wasserstoffionenkonzentration von $3,44 \times 10^{-7}$.

Da das hierbei entstehende Zinnpyrophosphat einen schwach dissoziierten Komplex darstellt, wird die Abscheidung verhältnismäßig glatter Niederschläge aus solchen Bädern verständlich.

Kolloidzusätze verschlechtern die Beschaffenheit des Niederschlages. Besonders günstig wirkt sich eine Zugabe von 5–6 g/l Weinsäure aus, wodurch ein p_H -Wert von 4,5 erreicht wird. Die kathodische Stromdichte soll 0,2 A/dm² nicht übersteigen. Das Zinn geht in diesen Bädern zweiwertig anodisch in Lösung und scheidet sich auch kathodisch aus der zweiwertigen Form ab, und zwar selbst dann, wenn man von einem reinen Zinn-(4)-bad ausgeht; selbstverständlich tritt Verzinnung erst dann ein, wenn eine genügende Menge Zinn-(2)-ionen in der Lösung gebildet wurde.

In neutralen oder schwachsauren galvanischen Bädern ist das Zinn immer in Form komplexer Ionen vorhanden^{2) 3) 4)}. Das E.P. 479524 des D. M. Liddell vom 7. 7. 1936 bezieht sich auf die elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Stannochloridlösungen.

2. Schmelzfluß-Zinnbäder.

Zinn schmilzt bei 230°, also sehr niedrig; deshalb sind auch bereits Vorschläge gemacht worden, Zinn entweder in geschmolzenem Zustande aus erhitzten Salzschnmelzen abzuscheiden oder Zinnniederschläge aus wäßrigen Elektrolyten durch thermische Nachbehandlung zu glätten, um so den matt ausfallenden elektrolytischen Zinnniederschlägen das Aussehen und den Glanz der Heißverzinnung zu verleihen.

Die matte Oberfläche der elektrolytischen Zinnniederschläge veranlaßten den Verfasser gemeinsam mit F. FISCHER, sich ein Verfahren patentieren zu lassen (DRP. 171034 vom 14. 2. 1905), Zinn aus seinen geschmolzenen Salzen elektrolytisch abzuscheiden; es dürfte dies wohl das erste Verfahren gewesen sein, welches in der Galvanotechnik die Schmelzflußelektrolyse verwendete. Durch die Abscheidung des Zinns in geschmolzenem Zustand tritt auf der Kathodenoberfläche die gleiche Legierungsbildung ein, die beim Eintauchen der Gegenstände in geschmolzenes Zinn stattfindet. Gleichzeitig fällt das Zinn glänzend aus, wie dies beim geschmolzenen Zinn nicht anders zu erwarten ist. Der Vorteil, den dieses Verfahren gegenüber dem alten Eintauchverfahren besitzt, besteht darin, daß man die Zinnaufgabe ganz nach Wunsch mit Hilfe der Stromregulierung einstellen kann.

Als geeigneter Elektrolyt diene eine Mischung aus Chlorzinn, geschmolzen, Chlorkalium und Chlornatrium, welche bereits bei 220° schmilzt. Als Anoden wurden Kohleanoden mit rinnenförmigen Höhlungen verwendet, in denen sich geschmolzenes Zinn befand. Die Behälterfrage machte anfänglich einige Schwierigkeiten, die jedoch bald überwunden wurden. Sehr geeignet erwiesen sich Schamottegefäße; die Erwärmung erfolgte durch Gasgebläse von oben her. In diesem Bade gelang es, bei 3 V Badspannung Stromdichten von 10 A/dm² zu erreichen, weshalb nur ein kurzes Eintauchen von Löffeln und Gabeln und anderen Gegenständen unter Strom nötig war, um eine glänzende und genügend starke Verzinnung zu erhalten, welche alle Unebenheiten der vorgebeizten, gestanzten Gegenstände, ebenso wie bei der Heißverzinnung, überdeckte.

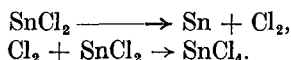
¹⁾ Z. Elektrochem. 27 (1921) S. 573/9.

²⁾ J. MATUSCHEK: Z. Elektrochem. 18 (1912) S. 790; DRP. 244567 vom 22. 4. 1911.

³⁾ O. STEINER: DRP. 193528 vom 2. 2. 1907.

⁴⁾ Ges. f. Bergbau u. Hüttenwesen u. P. ROCKSCH, Berlin: DRP. 359803 vom 17. 11. 1916.

I. COLLINS¹⁾ beschreibt ein Verzinnungsverfahren, wonach als Elektrolyt geschmolzenes, wasserfreies Zinnchlorür (SnCl_2) dient. Es wird bei 270° mit Kohleanoden gearbeitet, wobei das Zinn sich an der Kathode in geschmolzenem Zustand abscheidet. Bei einer Stromdichte von $8\text{--}12 \text{ A/dm}^2$ beträgt die Arbeitsspannung nur $0,75 \text{ V}$. Die hohe anwendbare Arbeitsstromdichte ermöglicht eine rasche Abscheidung des Zinns. Während der Elektrolyse spielen sich im Bade die folgenden Reaktionen ab:



An der Anode bildet sich also Zinn-(4)-chlorid, welches abgeleitet, in Wasser absorbiert und durch Zugabe von metallischem Zinn wieder zu Zinn-(2)-chlorid reduziert wird; dieses läßt man auskristallisieren und gibt es nach Entwässerung dem Schmelzbade wieder zu. Für die Anwendung dieses Verfahrens ist nur metallisches Zinn von mäßiger Reinheit erforderlich, weil die Verunreinigungen bei der Rückgewinnung des Zinnchlorürs abgeschieden werden. Zu nennen sind die folgenden Vorteile des neuen Verfahrens:

1. Billigkeit; niedrige Stromkosten und größere Leistungsfähigkeit bei gleichem Umfang der Anlagen.
2. Die Zinnabscheidung erfolgt quantitativ.
3. Das Zinn kommt in geschmolzenem Zustand zur Abscheidung und sieht glänzend aus.
4. Der Elektrolyt hat dauernd die gleiche Stärke.

Die Verzinnung wird in eisernen Kesseln durchgeführt. Die Hitzeverluste werden durch die Reaktionswärme des anodisch abgeschiedenen Chlors mit dem Zinnchlorür nahezu ausgeglichen.

VII. Die praktische Verzinnung.

1. Die Anwendungsgebiete der elektrolytischen Verzinnung.

a) Allgemeines. Zinn gelangt aus sauren und alkalischen Bädern je nach Zusammensetzung des Elektrolyten matt bis halbgänzend zur Abscheidung. Schon seit Jahrzehnten bemüht man sich, hochglänzende Niederschläge zu erzielen, um dem Aussehen der Feuerverzinnung möglichst nahe zu kommen. Leider sind sämtliche darauf gerichteten Versuche und Forschungsarbeiten erfolglos geblieben: bis zum heutigen Tage ist es noch nicht gelungen, das Zinn mit einem wirklichen Hochglanz elektrolytisch niederzuschlagen. Zum Nachglänzen matter Zinnniederschläge gibt es folgende Wege:

1. Das feuchte Kratzen an einer weichen Zirkularkratzbürste aus gewelltem Neusilberdraht mit Seifenwurzlabkochung,
2. das Polieren,
3. das Nachwalzen (nur bei Blechen möglich),
4. das Anschmelzen (Näheres bringt der Abschnitt „Verschiedenes“).

Auf zahlreichen Gebieten ist die Feuerverzinnung von der billigeren galvanischen Verzinnung verdrängt worden. Nur für die Abscheidung sehr starker Zinnschichten wird man die Feuerverzinnung bevorzugen, da starke Zinnniederschläge auf galvanischem Wege nur durch eine verhältnismäßig lange Einhängszeit mit zwischenzeitigem Kratzen hergestellt werden können. Auch für Teile, bei denen die Falznähte gleichzeitig gedichtet werden sollen, kommt naturgemäß nur die Feuerverzinnung in Frage. In gleicher Weise kann ein Verschmieren der Poren

¹⁾ Ref. s. Oberflächentechn. 12 (1925) S. 152.

und Unebenheiten des Grundmaterials nur durch eine Feuerverzinnung erreicht werden. Auch Drahtgewebe werden besser feuerverzinnungsfähig als galvanisch verzinkt.

Für alle übrigen Anwendungsgebiete jedoch wird man mit Vorteil das elektrolytische Verzinnungsverfahren anwenden, ganz abgesehen davon, daß der verhältnismäßig hohe Preis des Zinns schon zugunsten der galvanischen Verzinnung spricht.

Gegenstände mit Gewinden oder Profilierungen, welche durch geschmolzenes Zinn ausgefüllt würden, kann man nur auf galvanischem Wege zweckentsprechend verzinnen. Desgleichen wird man Kochtöpfe, Kannen und ähnliche Hohlkörper, welche nur auf der Innenseite eine Zinnschicht erhalten sollen, auf elektrolytischem Wege verzinnen müssen.

Ein großes Anwendungsgebiet hat die Verzinnung in der elektrotechnischen Industrie für Kontakte und sonstige Innenteile elektrischer Apparate gefunden, da Zinnniederschläge gut lötbar sind.

In Amerika wurde Bier bereits in beträchtlichen Mengen in verzinnnten Konservendosen geliefert. Man trug sich sogar mit dem Gedanken, auch für Wein, Mineralwasser und andere alkoholische Getränke Konservendosen zu benutzen.

Die außerordentliche Duktilität elektrolytischer Zinnniederschläge ermöglicht ihre Anwendung überall dort, wo es sich um das Ziehen von Gegenständen aus einer Bleiplatte handelt; so war es z. B. möglich, aus runden Bleiplatten, die mit 3–4% Zinn elektrolytisch überzogen waren, hochglänzende Tuben zu ziehen. Das Blei und das Zinn waren an ihrer Berührungsfläche legiert.

Verzinntes Eisen, das mit verdünnten organischen Säuren in Berührung kommt, soll nach Möglichkeit wie folgt beschaffen sein:

1. Der Schwefelgehalt, besonders in der Oberflächenschicht, soll möglichst klein sein.
2. Der Kupfergehalt soll nicht mehr als das Zweifache des Schwefelgehaltes betragen.
3. Es soll keinen Zementit enthalten.

b) Zusammenstellung der Anwendungsgebiete der elektrolytischen Verzinnung. Für die elektrolytische Verzinnung kommen hauptsächlich folgende Gebrauchsgegenstände in Frage: Wasserkannen, Speiseeiserzeuger, Behälter für Nahrungsmittel, Teile für elektrische Kühlschränke, Wäschekocher, Teile für Gasöfen, Radioteile, Teile für Elektrotechnik, Küchengegenstände; in der Milchindustrie: Einrichtungen zum Pasteurisieren, Apparate zur Abscheidung von Sahne, Milkcanen, Kupferkühlschlangen; Waschmaschinenteile, Messingteile, Messing- und Stahlstränge sowie Messing- und Stahlbleche.

Konservendosen für Gemüse, Früchte, Fische, Fleisch, Suppen, Milch, Sahne, Käse, Butter, Bier, Süßigkeiten.

Behälter für Puder, Zigaretten, Hautcreme, Pillen, Tabak, Öle, Fette, Petroleum, Kaffee, Tee, Kakao, Salz, Pfeffer, Bisquit, Konfitüren, Keks, Farben, Lacke, Leim, Poliermittel.

Zinnüberzüge werden weiter verwendet für: Flaschenverschlüsse, Deckel, Spielzeug, Gasometer, Reklameartikel, Küchenartikel, Spulen, Brauereiartikel, Heißwasserapparate und Kupferdraht.

2. Die elektrolytische Verzinnung in Einzelfällen.

a) Das Verzinnen von Gußeisen. Grauguß (Eisen mit über 2% Kohlenstoff) ist schwierig zu verzinnen, einerlei, ob man den Niederschlag feuerverzinnungsfähig oder galvanisch aufbringt. Die Beseitigung der Härtungskohle ist die erste Voraussetzung für eine brauchbare Verzinnung. In den meisten Fällen wird erst gründlich ge-

beizt, anschließend mit Sand geschauert, hierauf vielleicht wieder gebeizt und geschauert und dann getrocknet. Oft ist es notwendig, die Werkstücke vor dem Beizen zu glühen, und zwar in Muffeln verpackt, ähnlich wie beim Weichmachen von Schmiedeeisen. Auf diese Weise erhält man eine kohlenstoffarme Schicht, die dann leicht gebeizt und verzinkt werden kann. Rohe Graugußteile darf man nur leicht beizen, weil die auf der Oberfläche sich bildende schwarze Schicht sonst keinen Niederschlag annimmt¹⁾.

Nach dem Beizen und Scheuern werden die Teile in heißer Natronlauge entfettet und dadurch gleichzeitig von den letzten Säurespuren, welche das porige Material hartnäckig zurückhält, befreit.

Da Gußeisen nicht nur Graphiteinschlüsse enthält, sondern auch eine sehr poröse Oberfläche besitzt, kann es nur in sauren Bädern einwandfrei verzinkt werden, sofern man nicht vorher verkupfert oder verstäht. Wenn Gußeisen feuerverzinkt werden soll, ist es ebenfalls notwendig, dieses vorher sauer zu verzinnen.

Kleine Gußeisengegenstände, welche verzinkt werden sollen und bei der elektrolitischen Verzinkung wegen ihres Phosphorgehaltes meist Schwierigkeiten machen, wird man zweckmäßigerweise vorher schwach elektrolytisch verzinnen; oft reicht bereits eine Sudverzinnung aus. Auf jeden Fall soll durch diese Verzinnung die Oberfläche des Gußeisens gedeckt werden, weil die Überspannung des Zinks an Zinn geringer ist als an Eisen.

Die galvanische Verzinnung ist auch für gußeiserne Kolben in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet worden²⁾.

b) Das Verzinnen von Kupferdrähten. Kupferdraht wird in großen Mengen verzinkt, um die Einwirkung des in der Gummiisolation vorhandenen Schwefels auf das Kupfer auszuschalten. Diese Verzinnung wird meist auf flüssigem Wege vorgenommen. Will man Kupferdrähte galvanisch verzinnen, so werden am besten schwammfrei arbeitende saure Bäder verwendet. Die Drähte werden in gleichmäßigem Tempo mit Haspелvorrichtungen durch die Badanlage gezogen, nachdem sie vor der Verzinnung durch Scheuer- und Beizbottiche bzw. durch Dekapiergefäße geführt wurden. Die Zinnaufgabe schwankt je nach Drahtstärke zwischen 30 und 100 g auf 100 g Draht.

c) Das Verzinnen von Milchkannen. Milchkannen aus Eisen, bei denen außer dem Rostschutz auch ein Dichten der Falznähte notwendig ist, wird man auf jeden Fall feuerverzinnen. Eine zusätzliche galvanische Verzinnung dieses Niederschlages jedoch erhöht den Rostschutz, wie die Erfahrung gelehrt hat, sehr wesentlich.

Eine einfache galvanische Verzinnung ohne vorhergehende Feuerverzinnung kommt für Milchkannen auch deshalb nicht in Frage, weil eine durch Stoß oder Schlag hervorgerufene Beule genügt, um an der betreffenden Stelle starken Rostansatz zu ermöglichen.

d) Die Innenverzinnung von Hohlgefäßen. Die Innenverzinnung wird fast ausschließlich mit kalten, sauren Zinnbädern durchgeführt. Zu diesem Zweck stellt man die Gefäße auf eine mit dem Minuspol verbundene Kupferplatte, hängt die Innenanoden in passender Weise ein und füllt dann mit Zinnbad, welches einem größeren Reservebehälter entnommen wird, bis zum Rande. Über den Gefäßen befindet sich eine mit dem Pluspol verbundene Kupferstange, an welcher die Innenanoden befestigt werden. In den Stromkreis ist ein Badstromregler und ein Amperemeter einzuschalten. Es empfiehlt sich, die Stromstärke unter Berücksichtigung der Kathodenfläche und der vorgeschriebenen Arbeitsstromdichte mög-

¹⁾ Näheres über Gußeisenverzinnung siehe K. RICHTER: Zink, Zinn und Blei (SV.).

²⁾ U: Brass World, 28 (1932) S. 200.

lichst genau einzustellen, weil der Niederschlag sonst schwammig ausfällt. In den meisten Fällen wird der Zinnniederschlag nachträglich mit Pokalkopfbürsten gekratzt.

e) **Die Verzinnung von Kühlrippenkörpern.** Kühlrippenkörper für Kühlschränke erfordern ein gut streuendes Zinnbad und werden daher meistens in alkalischen Bädern verzinnt. Ein vollständiges Bild der derzeitigen Arbeitsweise in der Industrie gab A. L. SHIELDS¹⁾, welcher ein Stannat-Acetat-Bad verwendete. Er beschrieb eine halbautomatische Anlage von 10000 l Badinhalt zur Verzinnung von Kühlschränkteilen.

In dieser Anlage wurde Wasserstoffsuperoxyd stets während der Arbeitspause zugesetzt. Die Wanne bestand aus geschweißtem Eisenblech und enthielt eine Dampfschlange; die Temperatur wurde durch einen Regler bei 71–77° gehalten. Für einige Teile wurden Innenanoden aus Stahl verwendet, wobei die unlöslichen Stahlanoden in einem besonderen Stromkreis lagen. Die Anodenfläche wurde vergrößert, wenn sich ein brauner Film (das Zeichen beginnender Passivität) auf den Anoden bildete. Verkleinert wurde die Anodenfläche, wenn kein Film zu sehen war. Der freie Ätznatrongehalt und der Zinngehalt des Bades wurden laufend sorgfältig kontrolliert. Es wurde mit einer kathodischen Stromdichte von 2–2,5 A/dm² und einer anodischen Stromdichte von 2,5–3 A/dm² gearbeitet. Die unlöslichen Anoden bildeten etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Anodenfläche. 48% des abgeschiedenen Zinns wurden von den Anoden nachgeliefert, während die Differenz durch Zusätze von Natriumstannat ausgeglichen wurde. Hierdurch bildete sich im Bade Ätznatron, welches von Zeit zu Zeit durch Zusätze von Essigsäure abgestumpft werden mußte. Von Zeit zu Zeit wurden das gebildete Natriumcarbonat und Natriumacetat durch Abkühlung auf dem Wege des Auskristallisierens entfernt. Besonderer Wert wurde auf sorgfältigen Kontakt zwischen den Zinnanoden und der Leitungsarmatur gelegt.

Diese Beschreibung ist insofern interessant, als sie zeigt, daß man auch in einem so großen Bade im Fließbetrieb einwandfrei arbeiten kann.

f) **Das Verzinnen von Löffeln und Eßbestecken.** Das Verzinnen von Löffeln: Der Stanzgrat wird abgeschliffen oder im Rollfaß weggeschleuert. Hierauf werden die Löffel in einem metallreichen Zinnbad mit 0,9 A/Löffel etwa 1 Stunde lang verzinnt. Ohne zu kratzen bringt man die verzinnten und gut gespülten Löffel in eine Trommel mit Kugeln und Poliersalzlösung und läßt sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang trommeln. Diese Löffel sind von heiß verzinnten Löffeln kaum zu unterscheiden und zeigen einen schönen Glanz.

Auch für die Oberflächenveredlung von Feldbestecken hat sich die galvanische Verzinnung gut bewährt. Z. B. wurde während des Weltkrieges auf ein Feldbesteck nur eine Zinnaufgabe von 1–2 g aufgetragen, während bei der üblichen feuerflüssigen Verzinnung etwa 6 g verbraucht wurden.

g) **Die Verzinnung von Massenartikeln.** Zur Verzinnung von Kleinteilen aus Eisen, Stahl, Messing oder Kupfer kann man sowohl kalte als auch warme Zinnbäder verwenden. Insbesondere kommen für eine solche Verzinnung Schrauben, Stifte, kleine Kabelschuhe und zahlreiche andere elektrotechnische Bedarfsartikel in Frage, für welche in vielen Fällen eine Verzinnung vorgeschrieben ist. Die Kosten der elektrolytischen Verzinnung solcher Teile sind geringer und das Aussehen ist besser, als wenn sie feuerflüssig verzinnt würden. Als besonderer Vorteil der elektrolytischen Verzinnung ist die Erhaltung aller Feinheiten zu erwähnen, wie z. B. die der Gewinde von Schrauben. Wenn man solche Massenartikel nach der Verzinnung noch in Weizenkleie trommelt, so erhält die Oberfläche ein schönes, glänzendes Aussehen.

¹⁾ Monthly Rev. Amer. Electro-Platers' Soc. 22 (1935) S. 15/25.

Ganz kleine Teile, welche gleichmäßig verzinnt werden sollen, wird man zweckmäßigerweise in Glockenapparaten unter Verwendung eines heißen Zinnbades galvanisieren. Trommeln kommen hierfür weniger in Frage, da die profilierten Wandungen aus einem gegen heiße alkalische Zinnbäder beständigen Material nur schwierig herzustellen sind. Die normalen für solche Trommeln verwendeten Kunststoffe bzw. Celluloid würden erweichen oder angegriffen werden. Schiefer, Steinasbest und ähnliche Werkstoffe eignen sich aber nicht zum Perforieren mit kleinen Löchern.

Nach der Verzinnung wird man Kleinteile zweckmäßigerweise nach dem Kugelpoliervorgang behandeln. Folgende Aufstellung gibt als Beispiel praktische Anhaltspunkte zur Trommelverzinnung von Blechdeckeln:

Blechdosendeckel	10 cm Durchmesser, 3 cm hoch
Oberfläche	1,5 dm ²
Verwendetes Zinnbad	S 10 (LPW)
Verwendete Trommel	50 cm Länge, 30 cm Durchmesser
Füllung	80 Deckel je Charge
Expositionsdauer	15–20 Minuten
Strom	4,5 V bei 30–35 A
Temperatur	normal
Tourenzahl der Trommel	zirka 10 U/min.

Die Verzinnung wird durch das Polieren schön weiß und sehr gleichmäßig.

3. Die elektrolytische Bandverzinnung.

Systematische Versuche zur elektrolytischen Verzinnung von Bandeisen wurden von D. J. MACNAUGHTAN, W. H. TAIT und S. BAIER¹⁾ durchgeführt. Besonderer Wert wurde auf die vergleichende Prüfung elektrolytischer Zinnniederschläge gelegt, die man unter verschiedenen Arbeitsbedingungen erhalten hatte. Die kontinuierliche Galvanisierung von 5 cm breitem Band wurde in drei verschiedenen Bädern durchgeführt, und zwar

1. in einem Alkalistannatbad mit unlöslichen Anoden, wobei der Zinngehalt der Lösung in gewissen Zeitabständen regeneriert wurde,
2. in einem Alkalistannatbad mit löslichen Zinnanoden, welche nach HÄNSEL mit Oxyd bedeckt wurden,
3. in einem sauren Zinnbad, welches außer Zinn-(2)-sulfat, Schwefelsäure und Kresolsulfonsäure noch Zusätze von Gelatine und anderen organischen Zusatzstoffen enthielt.

Mit allen drei Bädern wurden zufriedenstellende Niederschläge erhalten; trotzdem verhielt sich das saure Bad vorteilhafter, weil

- a) eine Erwärmung nicht nötig ist,
- b) die Spannung niedriger liegt,
- c) bei derselben Stromdichte mehr als die doppelte Niederschlagsstärke erzielt wird.

Es scheint fast, daß man in sauren Bädern ebenso rasch arbeiten kann wie in feuerflüssigen Zinnbädern.

Die matten bzw. halbglänzenden Niederschläge wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, in einem Apparat nachgeglänzt, welcher das Polieren unter genau festgelegten Bedingungen ermöglichte, durch Einstellung

- a) des Druckes der Polierscheibe gegen das Muster,
- b) der Geschwindigkeit der Polierscheibe,
- c) der Gegenbewegung des Musters.

¹⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A Nr. 52 (1937).

Vorversuche zeigten, daß gefällter Kalk und Wiener Kalk zum Polieren der weichen und außerordentlich dünnen Zinnniederschläge am besten geeignet sind. Allerdings bringt ein wirksames Polieren einen Metallverlust von 10–13% bei glatten Niederschlägen mit sich; bei rauen Niederschlägen beträgt dieser Verlust 18–20% und bei halbgänzenden Niederschlägen etwa 7%. Die Größe des Verlustes hängt von der Art der Bürste ab, d. h. 6–8% mit Neusilberdraht, 2–2,5% mit Stahldraht und nur 0,5% mit Messingdraht.

Das Bürsten, welches nur 2,5% des Niederschlages entfernte, ergab nur eine geringe Erhöhung seiner Porigkeit. Im allgemeinen ist bei richtiger Wahl des Drahtmaterials für die Bürsten der Angriff glatter Zinnniederschläge geringer als beim Polieren. Nach praktischen Erfahrungen griffen Bürsten aus Messingdraht glatte Zinnniederschläge am wenigsten an und verursachten, wie bereits erwähnt, einen Gewichtsverlust von nur etwa 0,5%. Am ungeeignetsten ist Neusilberdraht, welcher etwa 7% des Zinnniederschlages entfernt.

Durch das Bürsten wird ein gutes Verschmieren der Poren im Zinnniederschlag bewirkt, so daß die Porigkeit nach dem Bürsten mit Messingdraht kleiner ist als vorher; dieses wurde auch an Großanlagen, die von den Langbein-Pfanhauser Werken A.-G., Leipzig, zum Verzinnen von Stahldrähten errichtet wurden, mehrfach bestätigt.

Nach einem neuen elektrolytischen Fließverfahren zur Verzinnung von Band-eisen wird das abgeschiedene Zinn in einem auf 287° angewärmten Ölbad angeschmolzen. Bei Laufgeschwindigkeiten bis 122 m/min wurden in 8 Stunden Durchsätze von 87000 kg Band erzielt. J. S. NACHTMAN¹⁾ empfiehlt wie folgt zu arbeiten: 1. Anodische Reinigung, 2. Beizen in Säure, 3. Kratzen an einer rotierenden Bürste, 4. Spülen in Wasser, 5. Verzinnung in sauren Bädern, 6. Spülen, 7. Trocknen, 8. Behandlung in einem Ölbad wenig unter dem Schmelzpunkt des Zinns, 9. Behandlung in einem zweiten Ölbad über dem Schmelzpunkt des Zinns, 10. Behandlung in einem kalten Ölbad zur Verfestigung des geschmolzenen Zinns, bevor Kristallbildung eintreten kann, 11. Entfernung des Öls vom geschmolzenen Zinn in einem organischen Lösungsmittel, 12. Behandlung in der Glätt- und Zuschneidemaschine.

Das so erzeugte Band besitzt einen guten Glanz, ist porenfrei und kann leicht gelötet werden. Der Niederschlag ist gleichförmig und besitzt keine Tropfkanten. Die Oberfläche besteht zu 100% aus reinem Zinn, was für die Korrosionsbeständigkeit im Gebrauch von Wichtigkeit ist. Zinn geht bei diesem Verfahren praktisch nicht verloren.

Nach dem sog. Duplex-Verfahren wird das Bandeisen erst mit einem Nichteisenmetall oder einem Eisenmetall überzogen, dann verzinkt und schließlich im Ölbad angeschmolzen. Der Niederschlag nach diesem Verfahren ist praktisch porenfrei und spiegelglänzend. Als erste Schicht kann man Überzüge aus Kupfer, Eisen und Bronze verwenden, wobei sich allerdings Kupfer für Nahrungsmittelkonserven nicht eignet. Eine Nickel-Eisen-Legierung erwies sich als Untergrund besonders brauchbar.

Mit Hilfe der für Weißblech üblichen Prüfmethode können die verschiedenen Verzinnungsverfahren in die nachfolgende Reihe nach abnehmender Qualität geordnet werden¹⁾:

1. Geschmolzenes Elektrolytzinn auf einem Eisen-Nickel-Überzug.
2. Geschmolzenes Elektrolytzinn auf elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen.
3. Geschmolzenes Elektrolytzinn direkt auf dem Grundmaterial.
4. Ungeschmolzenes Elektrolytzinn.
5. Ungeschmolzenes gekratztes Elektrolytzinn.

¹⁾ NACHTMAN: Steel 104 (1939) S. 56/7, 81/2.

Der Schutzwert der Zinnschicht wird wie bei allen anderen galvanischen Verfahren entscheidend durch die Qualität des Grundmaterials bestimmt. Es sollte nur blankgekratztes und porenfreies Bandmaterial verwendet werden. Je blanker das Material ist, desto blanker wird auch der Niederschlag sein!

4. Das Weißblech und seine technische Prüfung.

Da die Industrie immer mehr dazu übergeht, Weißbleche durch elektrolytische Zinnabscheidung zu erzeugen, werden nachfolgend die heute üblichen Prüfmethoden beschrieben.

a) Allgemeines. Der Gebrauchswert von Weißblech wird bestimmt

1. durch die mittlere Schichtstärke des Niederschlages,
2. durch die Größe der Abweichung von dieser mittleren Schichtstärke,
3. durch die Qualität des Grundmaterials,
4. durch den Grad der Beanspruchung.

Der unsicherste Faktor scheint der Beanspruchungsgrad zu sein; so wurde z. B. von V. N. VAURIO, B. S. CLARK und R. H. LUECK¹⁾ festgestellt, daß der korrodierende Angriff nicht nur von der Art des Füllgutes (Milch, Fleisch, Obst usw.) abhängt, sondern sogar bei der gleichen Obstart von einem Jahr zum anderen Jahr beträchtlich schwanken kann. Wenn man sich nach einem Vorschlag G. GIRES²⁾ entschließt, einen „Beständigkeitswert“ zur zahlenmäßigen Kennzeichnung der Qualität von Weißblechen einzuführen, so hat eine solche Zahl nur in bezug auf einen bestimmten Verwendungszweck Sinn, worauf auch bei der Auswahl von Prüfmethoden für Weißbleche Rücksicht genommen werden muß.

b) Die Prüfung auf Porigkeit. Die Qualität von Weißblech wird auch heute noch vorwiegend und traditionsgemäß durch eine Prüfung auf Porigkeit bestimmt. Man zählt die Poren pro Flächeneinheit aus und verwendet die Porenzahl pro dm² als Maß für die Weißblechqualität. Aus primitiven Anfängen heraus ist diese Probe vom Internationalen Zinn-Forschungsinstitut erheblich verbessert worden³⁾; trotzdem wäre es ein Fehler, dieser Methode eine größere Bedeutung beizumessen, als ihr tatsächlich zukommt. Genau betrachtet wird nach dieser Methode nur die Gleichmäßigkeit und Kontinuität des Niederschlages gemessen, nicht aber seine Schichtstärke oder gar die Qualität des Grundmetalls, welche im praktischen Gebrauch eine sehr wesentliche Rolle spielt; ebenso werden sonstige Fehler im Niederschlag durch die Porenprobe nicht erfaßt. Trotzdem wird diese Methode als erstes Orientierungsmittel und als zusätzliches Hilfsmittel in zweifelhaften Fällen immer ihren Wert behalten.

W. E. HOARE⁴⁾ hat zur Bestimmung der Abhängigkeit der Porenzahl von der Schichtstärke eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt, wobei sich etwa die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßten Beziehungen ergaben:

Schichtstärke in g/m ²	Porenzahl pro dm ²	Schichtstärke in g/m ²	Porenzahl pro dm ²
11	1500	66	30
22	700	77	20
33	200	99	10
44	100	120	5
55	50	180	1

¹⁾ Industr. Engng. Chem. 10 (1938) S. 368/74; nach W. E. HOARE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 407.

²⁾ Rev. Trav. Office Peches Maritimes 9 (1936) S. 421/36; nach W. E. HOARE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 407.

³⁾ D. J. MACNAUGHTAN, S. G. CLARKE, J. C. PRYTHERCH: Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 7.

⁴⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A. Nr. 59.

Man erkennt hieraus, daß die Porenzahl mit der Schichtstärke rasch abnimmt. TAGGART hat versucht, die von HOARE gefundenen Zahlen in eine mathematische Formel zusammenzufassen.

B. CHALMERS¹⁾ konnte zeigen, daß die Größe der freiliegenden Fläche des Grundmetalls aus der Porenzahl und der Niederschlagsstärke berechnet werden kann.

c) Die Säure-Probe. Kleine Mengen von Schwefeldioxyd, die in Salzsäure gelöst sind, haben nach T. N. MORRIS²⁾ die Eigenschaft, Stahl stärker anzugreifen als reine Salzsäure. Als brauchbar wurde eine Lösung mit

Salzsäure	180 mg/l
Schwefeldioxyd	15 mg/l

gefunden. Das zu prüfende Stück wird in diese Lösung bei 32° 24 Stunden eingelegt. Die Eisenmenge, welche in dieser Zeit in Lösung geht, ist etwa proportional der freiliegenden Fläche des Grundmetalls. Die stets vorhandenen Unterschiede in der Löslichkeit verschiedener Eisensorten werden durch die Gegenwart von Schwefeldioxyd ausgeglichen.

d) Die elektrolytische Schwefelung. G. GIRE³⁾ hat gefunden, daß die Reaktion zwischen Weißblech und Sulfiden verwendet werden kann, um die Eignung bestimmter Weißblechsorten für die Konservierung von schwefelhaltigen Nahrungsmitteln, wie z. B. von bestimmten Pflanzen und Fischen, zu prüfen.

Das zu prüfende Muster wird in einer Lösung, die 3–5 g/l Natriumhydrosulfid (NaHS) enthält, 10 Minuten lang anodisch behandelt und das Verhältnis des in Lösung gegangenen Zinns zum aufgelösten Eisen bestimmt. Diese Verhältniszahl ist ein Maß für die Brauchbarkeit des Weißblechs; je größer der zahlenmäßige Wert, desto besser die Qualität.

e) Der Wasserstoffwert. Saures Füllgut kann in Konservenbüchsen zur Bildung von Wasserstoff führen, wodurch an der Büchse infolge des entstehenden Überdruckes Ausbeulungen auftreten, die manchmal unangenehme Folgen haben können. Es ist selbstverständlich, daß man dieser ins Auge fallenden Erscheinung schon früher volle Aufmerksamkeit geschenkt hat. Eine amerikanische Prüfmethode bestimmt unter sonst vergleichbaren Versuchsbedingungen die Zeit in Stunden, welche nötig ist, um aus einem zu prüfenden Muster 5 cm³ Wasserstoff zu entwickeln. Das Muster wird vor der Prüfung mit einem Stempel verformt, damit auch der Einfluß der Verformung auf die Wasserstoffentwicklung erfaßt wird. Diese Methode gibt trotz gewisser Streuungen in den einzelnen Meßwerten ein gutes praktisches Durchschnittsmaß für den Gebrauchswert von Weißblechen. Lediglich einzelne Legierungsbestandteile des Stahls beeinträchtigen den Gebrauchswert bei gewissen Obstarten, ohne gleichzeitig den Wasserstoffwert zu beeinflussen. Auch zwischen Schichtstärke und Wasserstoffentwicklung wurde eine einfache Beziehung klar herausgearbeitet.

f) Die elektrolytische Reinigung von Weißblech. Nach einem Patent der Crosse & Blackwell Ltd.⁴⁾ kann man Oberflächenverunreinigungen von Weißblech wie folgt entfernen:

Auf der Zinnoberfläche wird durch anodische Oxydation eine unlösliche Schicht erzeugt, welche dann mit hohen Stromdichten kathodisch behandelt wird. Durch die heftige Wasserstoffentwicklung wird der bei der anodischen Behandlung ge-

¹⁾ Trans. Faraday Soc. 33 (1937) S. 1167/76.

²⁾ Food Inv. Rep. (1936) S. 193/5; nach W. E. HOARE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 419.

³⁾ Rev. Trav. Office Peches Maritimes 8 (1935) S. 423/9; nach W. E. HOARE: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 419.

⁴⁾ DRP. 682355 vom 6. 6. 1937.

bildete Film sowie der vorher vorhanden gewesene Schmutzfilm von der Oberfläche abgelöst. Durch eine weitere anodische Behandlung mit geringerer Stromdichte kann das Weißblech dann gegen Angriffe durch Schwefel beständig gemacht werden.

5. Die Nachbehandlung elektrolytischer Zinnniederschläge.

a) **Das Glänzen der Zinnüberzüge.** Reines Zinn läßt sich nur schwierig polieren, da es zu weich ist; verzinnzte Gegenstände werden gewöhnlich mit der Kratzbürste gegläntzt, wobei allerdings kein wirklicher Hochglanz erreicht wird. Auf Kleinteilen oder Löffeln gibt das Kugelpoliervfahren einen schönen Glanz. Die Weichheit des Elektrolitzinns ermöglicht es, allein schon durch Anwendung von mäßigem Druck eine gewisse Glanzbildung hervorzurufen. Das DRP. 243 228¹⁾ beschreibt das Glänzen von Zinnniederschlägen aus heißen Bädern durch Polieren mit Walzen.

KIRSCHNER verwendete zum Anschmelzen von Zinnniederschlägen ein Anstrichmittel, welches beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Zinns die Bildung eines zusammenhängenden und gleichzeitig glänzenden Zinnbelages ermöglichte. Als Tauchflüssigkeit vor dem Anschmelzen benutzte Verfasser die folgende Lösung:

Konz. neutrale Chlorzinklösung .	1 Teil
Wasser	1 Teil
Alkohol	1 Teil.

Die zu glänzenden Zinnniederschläge werden erst mit dieser Lösung benetzt und dann bis fast zur Trockne wieder abgewischt. Hierauf erhitzt man die Teile bis auf die Schmelztemperatur des Zinns und erreicht eine gleichmäßige Glanzwirkung. Wenn man Zinnniederschläge ohne Vorbehandlung durch bloßes Anwärmen anschmilzt, so läuft das Zinn in Form kleiner Tropfen zusammen. Die mit der Tauchlösung angeschmolzenen galvanischen Zinnniederschläge auf Blechen oder Drähten lassen sich durch Walzen oder Ziehen auf Hochglanz bringen und sind dann von heißverzinnter Ware nicht zu unterscheiden. Auch Massenartikel können in dieser Art behandelt werden.

Einen anderen Weg zu dem gleichen Ziel beschreibt das DRP. 670 403 vom 23. 5. 1936 der E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß dem heißen alkalischen Zinnbad Fremdmetalle zugesetzt werden, welche bei der Elektrolyse zur Mitabscheidung gelangen. Das mitabgeschiedene Fremdmetall bewirkt, daß das Zinn beim Heißtauchen in Talg von 250° nicht in Tropfen zusammenläuft, sondern in gleichmäßiger Schicht die ganze Fläche überzieht. Diese Wirkung wird wahrscheinlich durch eine Senkung der Oberflächenspannung des flüssigen Zinns verursacht.

Die Patentschrift empfiehlt u. a. folgende Badzusammensetzung:

Natriumstannat	150,0 g/l
Ätznatron	11,25 g/l
Natriumacetat	15,0 g/l
Cyannickelkalium	0,055 g/l.

Eine Nachprüfung ergab, daß der Niederschlag etwa 1,8% Nickel enthält. Kupfer scheint als Fremdmetallzusatz weniger geeignet zu sein.

b) **Oxydbildung auf Zinnniederschlägen.** Das E. P. 486 752 J. CAMPBELLS vom 9. 11. 1936 beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Zinn und Zinnlegierungen sowie von verzinnnten Gegenständen, wonach ein Oxydfilm gebildet wird. Hiernach wird die Ware in einer konzentrierten Lösung, welche drei- und

¹⁾ Vom 23. 10. 1910; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

mehrwertige Ionen (z. B. Phosphat-, Citrat-, Aluminium- oder Chromsäureionen) enthält, bei 80–90° anodisch behandelt, wobei sich ein schwarzer oder schwarz-blauer Film bildet. Verzinnten Gegenständen kann man durch Behandlung in einem Färbebad und nachheriges Durchkratzen Altsilbercharakter verleihen.

6. Verschiedenes.

a) **Die Eisblumenstruktur galvanischer Zinnniederschläge.** Nach dem DRP. 671150 vom 17. 4. 1935 (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington) kann man eisblumenartig gemusterte Zinnüberzüge wie folgt erzeugen: Das galvanisch oder feuerflüssig aufgebraute Metall wird durch Tauchen in heißen Talg geschmolzen und mit einer zweiten dünnen Zinnschicht versehen. Es empfiehlt sich hierbei, den nachfolgenden Arbeitsgang einzuhalten: 1. Gründliche Entfettung. 2. Wasserspülung. 3. Beizen in 15proz. Schwefelsäurebeize bei 90° 4 Minuten lang. 4. Wasserspülung. 5. 30 Sekunden lang anodische Behandlung in einer Lösung von 45 g/l NaCN bei 30°. 6. Wasserspülung. 7. Verzinnung im heißen alkalischen Bad auf eine Schichtstärke von etwa 5 μ . 8. Wasserspülung. 9. Trocknung. 10. Tauchen in Talg von 260° 20 Sekunden lang. 11. Abkühlen lassen und mit Trichloräthylen abwaschen. 12. Elektrolytische Entfettung etwa 10 Sekunden lang. 13. Verzinnung im heißen alkalischen Bad etwa 10 Minuten lang.

Über die Fortführung großflächiger Strukturen des Grundmetalls durch elektrolytisch abgeschiedenes Zinn haben bereits F. FOERSTER und K. KLEMM¹⁾ ausführlich berichtet.

b) **Die Kombination Feuerzinn-galvanisches Zinn.** Die elektrolytische Nachverzinnung feuerverzinnter Teile war in Deutschland bereits im Jahre 1929 bekannt und ist im DRP. 507858 beschrieben²⁾. Das Verfahren vereinigt in sich die Vorteile der beiden Niederschlagsarten, nämlich die mechanische Deformationsfestigkeit des Feuerzinns mit der Korrosionsbeständigkeit des Elektrolytzinns. Systematisch wurde dieses Verfahren außer von MACNAUGHTAN auch von A. W. HOTHERSALL und W. N. BRADSHAW³⁾ untersucht, wobei sich folgendes ergab:

1. Die elektrolytische Nachverzinnung vermindert die Porenzahl von Weißblechen sehr beträchtlich, wie nachfolgende Tabelle beweist.

Gesamt-Zinnaufgabe 16,8 g/m².

Feuerzinn g/m ²	Galvanisches Zinn g/m ²	Porenzahl pro dm ²
16,8	—	1000
16,55	0,25	135
15,8	1,0	44
14,8	2,0	30
12,8	4,0	5
8,8	8,0	0

2. Alkalische Zinnbäder vermindern die Porenzahl viel wirksamer als saure Zinnbäder.
3. Die durchschnittliche Porigkeit von Feuerzinntüberzügen ist bei gleicher Gesamtstärke 10- bis 20mal so groß wie jene kombinierter Überzüge. Außerdem erscheinen die Poren kombinierter Überzüge kleiner als jene von heißen Zinnüberzügen.
4. Nachfolgende Arbeitsbedingungen begünstigen die Herabsetzung der Porigkeit:
 - a) Wirksame Entfettung des Weißbleches vor der elektrolytischen Verzinnung. Eine siedende Lösung von Natronwasserglas ergab die besten Resultate; die Entfettung

¹⁾ Z. Elektrochem. 35 (1929) S. 409/26.

²⁾ Vom 29. 9. 1928; amtlich gelöscht am 14. 3. 1932; O. HERTLING, Hamburg.

³⁾ Int. Tin Res. techn. Publ. Ser. A, Nr. 22.

in einem organischen Fettlösungsmittel war nicht wesentlich schlechter, während elektrolytische Entfettung stärkere Porigkeit zu verursachen scheint.

- b) Niedrige Stromdichte: Bei $1,5 \text{ A/dm}^2$ fiel das Ergebnis schlechter aus als bei $0,5 \text{ A/dm}^2$, am ungünstigsten waren die Resultate bei $4,5 \text{ A/dm}^2$.
5. Das Verhalten der kombinierten Überzüge beim Aussetzen in der Außenatmosphäre ergab ähnliche Resultate, wie sie auf Grund der Bestimmung der Porenzahl erwartet wurden.
6. Es empfiehlt sich, Weißblech erst zu biegen und dann erst nachzuverzinnen.

c) **Verschiedene Patente auf dem Gebiete der elektrolytischen Verzinnung.** Das DRP. 299 791 (M. SCHLÖTTER) vom 17. 2. 1917 sieht vor der Verzinnung bzw. Verbleiung in sauren Bädern erst eine alkalische Verzinnung bzw. Verbleiung vor.

Nach dem Zusatzpatent DRP. 364 110 vom 8. 12. 1918 hierzu werden Kupferwaren vor der eigentlichen Verzinnung durch Ansieden oder in einem sauren Bade vorverzinkt.

Das DRP. 305 583 (Deutsche Metallveredlungsgesellschaft m. b. H., Charlottenburg) vom 22. 4. 1917 empfiehlt Zinnbäder zu verwenden, deren spezifisches Gewicht zwischen 4 und 5° Bé liegt.

Das DRP. 649 096¹⁾ der Siemens & Halske A.-G., Berlin, vom 11. 7. 1936 schützt für die galvanische Verzinnung im Fließbetrieb die Anwendung eines Deckstromes.

d) **Zinnanoden.** Die Anoden müssen aus reinstem Zinn (am besten Bankazinn) bestehen und dürfen keinesfalls Blei enthalten, da dieses die Arbeitsweise des Bades beeinträchtigt und außerdem in den Niederschlag eingeht. Letzteres ist gefährlich, da zahlreiche verzinnzte Teile mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen.

Die Aufhängung der Anoden erfolgt am besten mittels angenieteter Nickelstreifen, welche jedoch nicht in die Badflüssigkeit eintauchen sollen; noch besser sind für diesen Zweck Sparanodenhalter geeignet. Da die Kontaktfrage in alkalischen Bädern eine besonders große Rolle spielt, werden Anodenhaken am besten gleich an die Anoden selbst angelötet.

Eine dünne schwarze Schicht, welche sich in sauren Bädern häufig auf den Anoden bildet, ist auf die gute Arbeitsweise des Elektrolyten ohne Einfluß und kann mit einem kräftigen Wasserstrahl leicht abgespült werden.

7. Fehlerhaftes Arbeiten und praktische Winke.

a) Fehlertabellen für saure Zinnbäder.

Mögliche Fehler	Ursache	Beseitigung
1. Der Niederschlag wird körnig oder spießig und läßt sich vom Grundmetall abwischen,	weil das Bad im Kolloidgehalt verarmt ist;	man gebe eine geeignete Kolloidlösung, am besten in Form einer Zusatzlösung, zu.
2. Der Niederschlag wird schwammig,	a) weil die Stromdichte zu hoch ist (evtl. infolge zu großer Anodenfläche); b) weil das Bad mit störenden Fremdmetallen verunreinigt ist; c) weil das Bad zu wenig Säure enthält;	a) man senke die Stromdichte. b) man lasse die Regenerierungsmöglichkeit durch eine Fachfirma nachprüfen. c) man setze eine kleine Menge der erforderlichen Spezialsäure zu.

¹⁾ = E. P. 476 405 vom 20. 2. 1937; D. Prior. vom 10. 7. 1936.

Mögliche Fehler	Ursache	Beseitigung
3. Der Niederschlag wächst an den Rändern aus,	weil die Anodenfläche erheblich größer als die Warenfläche ist;	man hänge zu beiden Seiten der Ware Anoden zum Abblenden ein oder lege einen Abblendrahmen um die Warenteile.
4. Der Niederschlag wird rau und grobkristallin,	weil das Bad mit Chloriden verunreinigt ist;	mit einfachen Mitteln ist keine Abhilfe möglich.
5. Der Niederschlag zeigt Auswüchse auf der Fläche,	a) weil das Bad zu konzentriert ist; b) weil das Bad zu wenig Kolloide enthält;	a) man verdünne oder bewege das Bad. b) man gebe Kolloidlösung zu.
6. Die Streufähigkeit des Bades ist schlecht,	a) weil das Bad zu viel Metall enthält; b) weil das Bad zu wenig Säure enthält; c) weil das Bad zu wenig Kolloide enthält;	a) man verdünne. b) man setze Spezialsäure zu. c) man setze Kolloidlösung zu.
7. Bei der Innenverzinnung von Hohlgefäßen bilden sich dunkle Flecken,	weil sich auf der Innenfläche Anodenschlamm absetzt;	man filtere das Bad und hülle die Innenanoden in ein dichtes Gewebe ein.

b) Fehlertabellen für alkalische Zinnbäder.

1. Die Anoden werden schwarz oder bilden eine Isolierschicht oder schwarze Flecken auf grünlich gelbem Grund,	a) weil die anodische Stromdichte zu hoch ist; b) weil der freie Ätznatrongehalt zu niedrig ist;	a) man senke die anodische Stromdichte. b) man setze Ätznatron in Mengen von 3 g/l zu.
2. Die Anoden sind metallisch blank und kristallin oder zeigen eine weiße bis graue Farbe und lösen sich unzureichend,	a) weil die anodische Stromdichte zu niedrig ist; b) weil der freie Ätznatrongehalt zu hoch ist;	a) man erhöhe die anodische Stromdichte. b) man stumpfe das überschüssige Ätznatron durch Zugabe von 10proz. Essigsäure ab.
3. Der Anodenfilm ist unbeständig,	weil das Bad zu viel Chlorid enthält;	man verdünne das Bad auf den doppelten Inhalt und frische mit möglichst chloridarmem Stannat auf.
4. Die Amperezahl sinkt und die Anoden bedecken sich mit Schlamm,	weil der freie Ätznatrongehalt zu niedrig ist;	man setze Ätznatron in Mengen von 3–4 g/l zu.
5. Die Voltzahl sinkt und die Anoden werden weiß,	weil der freie Ätznatrongehalt zu hoch ist;	man stumpfe das überschüssige Ätznatron durch Zugabe von 10proz. Essigsäure ab.
6. Die Badlösung ist schwarz,	a) weil mit zu hoher Temperatur gearbeitet wurde; b) weil das Bad Zinn-(2)-ionen enthält;	a) man setze die Arbeitstemperatur herab. b) man oxydiere mit Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumperborat und erhöhe die anodische Stromdichte.

Mögliche Fehler	Ursache	Beseitigung
7. Der Niederschlag fällt trotz Abwesenheit von Zinn-(2)-ionen dunkel aus,	a) weil der Ätznatrongehalt zu hoch ist;	a) man stumpfe das überschüssige Ätznatron durch Zugabe von 10proz. Essigsäure ab.
	b) weil die Stromdichte zu hoch ist;	b) man senke die kathodische Stromdichte.
	c) weil die Temperatur zu niedrig ist;	c) man erhöhe die Temperatur.
8. Während längerer Verzinnungszeiten bilden sich etwas schwammige Niederschläge,	nicht mit Bestimmtheit anzugeben;	man kratze den Niederschlag wiederholt durch, bis die gewünschte Schichtstärke erreicht ist.

c) **Praktische Winke für alkalische Zinnbäder.** Die Anoden. In alkalischen Zinnbädern gibt die Farbe der Anoden und des Elektrolyten selbst wichtige Fingerzeige hinsichtlich der Arbeitsweise und Badzusammensetzung: eine grünlich-gelbe Schicht auf den Anoden zeigt an, daß das Bad zufriedenstellend arbeitet. Bei zu hohen Stromdichten werden die Anoden entweder schwarz oder zeigen schwarze Flecken auf grünlich-gelbem Grund. Eine weiße bis graue Farbe der Anoden zeigt an, daß die Stromdichte zu niedrig oder der Ätznatrongehalt zu hoch ist.

Bei zu hoher Badtemperatur wird die Lösung schwarz, was auf einen Überschuß an zweiwertigem Zinn hindeutet; es fällt unlösliches Zinnsalz aus. Normalerweise soll das Bad hellgelblich oder farblos aussehen.

Die anodische Stromdichte. Lange Zeit war der eigentliche Grund für das Versagen alkalischer Bäder unbekannt; man machte dafür die Passivität der Anoden, die Metallverarmung des Bades und ähnliche Umstände verantwortlich. Erst verhältnismäßig spät wurde entdeckt, daß als Hauptursache für das Versagen alkalischer Zinnbäder die anodische Bildung von Zinn-(2)-ionen in Frage kommt.

Wenn das Bad richtig arbeitet, wird Sauerstoff an den Anoden entwickelt und das zweiwertige Zinn oxydiert. Wenn kein Sauerstoff entwickelt wird, löst sich das Zinn in zweiwertiger Form auf. Es bilden sich schwammige und rauhe Niederschläge und die Lösung wird schwarz. Dieses kann bei zu niedriger anodischer Stromdichte oder bei zu hohem Ätznatrongehalt eintreten. Wenn der freie Ätznatrongehalt niedrig ist, wird nur eine niedrige anodische Stromdichte nötig sein, um die gelbliche Anodenfarbe zu erhalten. Wenn der Ätznatrongehalt hoch ist, müssen auch entsprechend höhere anodische Stromdichten angewendet werden. Alkalische Zinnbäder arbeiten gewöhnlich mit einer Spannung von 4–6 V; wenn die Spannung erheblich niedriger liegt, ist der Ätznatrongehalt zu hoch oder die anodische Stromdichte zu niedrig.

Niedrige anodische Stromdichten (z. B. 0,3–0,8 A/dm²) bilden stets Zinn-(2)-ionen. Bei allen Ätznatrongehalten muß die anodische Stromdichte hoch genug sein, um einen gelblichgrünen Film zu bilden. Wenn das der Fall ist, treten keine Zinn-(2)-ionen in das Bad ein.

Für praktische Zwecke ist es wichtig, die kritische Stromdichte der verwendeten Bäder zu kennen, d. h. jene Stromdichte, bei welcher das Zinn ausschließlich in vierwertiger Form anodisch in Lösung geht. Zahlenangaben über die Wirkung der Konzentration von Natriumstannat und freiem Ätznatron auf die kritische Stromdichte sind von G. HÄNSEL¹⁾ und später von L. E. STOUT und A. H. BAUM²⁾ gegeben

¹⁾ Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 314/21.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 72 (1937) S. 429/46.

worden; letztere Forscher dehnten die Untersuchungen HÄNSELS auf konzentrierte Lösungen aus.

Das Verhältnis der Anodenfläche zur Warenfläche. Bäder der Praxis sollen nicht längere Zeit mit weniger als der vollen Badbelastung arbeiten. Andernfalls müßte eine entsprechende Anzahl von Anoden entfernt werden. Wenn nämlich nur eine kleine Kathodenfläche galvanisiert wird, so liegt die anodische Stromdichte zu niedrig. Auf diese Weise entstehen Zinn-(2)-ionen und damit schwammige Niederschläge auch dann, wenn das Bad wieder mit voller Belastung arbeitet. Deshalb muß für jede gegebene Kathodenfläche das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche 2 : 1 oder höchstens 3 : 1 betragen (letzteres nur bei niedrigerem Ätznatrongehalt). Andererseits darf die Anodenfläche nicht zu klein sein, weil das Anodenmetall sonst ungenügend gelöst wird.

In Massengalvanisierungsapparaten soll die Anodenfläche so groß wie möglich sein. Infolge der besonderen Stromverhältnisse bei der Massengalvanisierung ist es schwierig, eine so große Anodenfläche vorzusehen, wie sie mit Rücksicht auf die Größe der Warenoberfläche nötig wäre.

Die kathodische Stromdichte. Man kann über ein verhältnismäßig weites Intervall der kathodischen Stromdichte gute Ergebnisse erhalten; doch scheint eine Stromdichte von 1,5–2,5 A/dm² am besten zu sein. Höhere Stromdichten kann man anwenden, wenn die Temperatur an der oberen Grenze gehalten und der Ätznatrongehalt entsprechend eingestellt wird.

Der Ätznatrongehalt. Die Konstanthaltung des richtigen Gehaltes an freiem Ätznatron ist von besonderer Wichtigkeit. Mit freiem Ätznatron ist das wirksame Ätznatron gemeint, welches nach der Bariumchloridmethode bestimmt wird; es steht in keiner Beziehung zu irgendeiner Alkalität, welche durch die Gegenwart von Soda oder durch die Hydrolyse des Natriumstannats verursacht sein kann.

Je größer der Natriumstannatgehalt des Bades ist, um so mehr Ätznatron kann und soll das Bad auch besitzen. In ruhenden Bädern schwankt der Gehalt zwischen 4 und 15 g/l bei einem Gehalt von 90–190 g/l Natriumstannat. Trommelbäder können etwas mehr Ätznatron enthalten als ruhende Bäder.

Den genauen Gehalt an freiem Ätznatron kann man durch Titration nur ermitteln, wenn das Carbonat und Stannat vorher ausgefällt wurde. Wenn der freie Ätznatrongehalt sehr niedrig liegt, wie z. B. in Bädern, die nur aus Natriumstannat angesetzt wurden, darf man nur geringe anodische Stromdichten anwenden (z. B. 0,2–0,5 A/dm²); andernfalls würden sich die Anoden mit einer Isolierschicht überziehen und unlöslich werden, so daß die Lösung rasch an Metall verarmt. Es ist deshalb nötig, so viel Ätznatron zuzusetzen, daß praktisch mögliche Anodenstromdichten angewendet werden können. Bei Gegenwart von 7,5 g/l freiem Ätznatron z. B. sind anodische Stromdichten von 0,5–2 A/dm² möglich.

Die Badtemperatur. In ruhenden Bädern erhält man bei 60–80° gute Ergebnisse. Bei niedrigen Temperaturen sinkt die Stromausbeute und der Niederschlag wird matt. Höhere Temperaturen dürfen wegen der Gefahr der Ausfällung unlöslicher Salze nicht angewendet werden. Bei der Massengalvanisierung ist es ratsam, mit 70–80° zu arbeiten. Temperaturerhöhung verbessert die Leitfähigkeit der Lösung.

Die Einhängezeit. In Trommelbädern ist für dünne Niederschläge eine Zeit von 30–60 Minuten erforderlich. Starke Niederschläge benötigen mindestens 1 bis 2 Stunden. Zur Erzeugung nicht poriger Niederschläge auf Stahl ist im allgemeinen eine Schichtstärke von mindestens 18 µ nötig. Für einzelne Zwecke, z. B. für Gußeisen, gilt als Mindestauflage 25 µ.

Bei richtiger Vorbehandlung des Grundmetalls sind für Messing, Bronze und Kupfer dünnere Niederschläge ausreichend; im allgemeinen sind Niederschläge von 12,5 μ Stärke nicht mehr porig.

Verschiedenes. Man gebe niemals ungelöstes Salz in das Bad, sondern löse dieses erst in Wasser auf und setze es dann unter ständigem Rühren langsam zu. Die Regenerierung erfolgt am besten mit Hilfe einer Vorratslösung.

Wenn alkalische Zinnbäder in kleinen Räumen mit schlechter Ventilation arbeiten, kann die Wasserstoffentwicklung sehr lästig werden. Diesen Nachteil kann man durch kleine Zusätze von ölsaurem Natron oder von anderen löslichen Seifen zum Bade verhüten. 50 cm³ löslicher Seife auf 100–200 l Bad zugesetzt¹⁾, sollen bereits genügen; es bildet sich ein Schaum auf der Badoberfläche, welcher die Verteilung der Dämpfe in der umgebenden Atmosphäre verhütet.

Überschüssiges Ätznatron wird am besten mit 10proz. Essigsäure abgestumpft, welche man langsam und unter starkem Umrühren dem Bade zusetzt, damit sich die gebildete Zinnsäure gleich wieder auflöst. Mineralsäuren sollen für diesen Zweck nicht verwendet werden, weil sie die Ausfällung basischer Salze verursachen. Wasserstoffsuperoxyd und Natriumperborat erniedrigen die kathodische Stromausbeute und sollten nur dann zugesetzt werden, wenn Spuren von zweiwertigem Zinn zu entfernen sind. 0,5 g/l Wasserstoffsuperoxyd 100proz. senken die kathodische Stromausbeute um 9%, wenn man bei 75° mit 1,5 A/dm² arbeitet¹⁾. Diese Wirkung ist natürlich nur vorübergehend, da Peroxyde und Perborate sich rasch zersetzen. Eine Beschleunigung der Filmbildung auf der Anode bewirken Oxydationsmittel, auch in großem Überschuß zugesetzt, nicht. Wenn während der Verzinnung Schwammbildung auftritt, muß wiederholt durchgekratzt werden, bis die gewünschte Schichtstärke erreicht ist.

VIII. Verzinnung ohne Strom.

Die Kontakt- und Tauchverzinnung findet auch heute noch in großem Ausmaß für Kleinteile, wie Stecknadeln, Sicherheitsnadeln, Knöpfe, Fingerhüte usw. Verwendung. Während bei der Eintauchverzinnung die Niederschlagsbildung nach Deckung des Grundmetalls aufhört, wodurch nur hauchdünne Niederschläge entstehen, kann man auf dem Kontaktwege, d. h. unter Zuhilfenahme eines dritten Kontaktmetalls, z. B. Zink, etwas stärkere Niederschläge erhalten.

1. Die Kontaktverzinnung.

Von ROSELEUR wurden folgende Bäder empfohlen, welche bei einer Temperatur von 100° arbeiten:

	Natriumpyrophosphat	20 g/l
	Zinnchlorür, geschmolzen	8 g/l
	Zinnchlorür, krist.	2 g/l
oder		
	Weinstein	10 g/l
	Zinnchlorür, krist.	3 g/l

Die Kontaktverzinnung wird in ähnlicher Weise wie andere Kontaktgalvanisierungen ausgeführt, d. h. die Gegenstände werden in Berührung mit Zink in das Bad gebracht. Diese Art der Verzinnung ist besonders für kleine Massenartikel verwendbar, die mit dünnen Zinkspänen gemischt in einem nichtmetallischen, durchlöcherten Behälter in die Lösung getaucht und gründlich geschüttelt werden, um die Berührungsstellen mit dem Zink zu verändern. Der durch Kontakt erhal-

¹⁾ STOUT u. BAUM: Trans. electrochem. Soc. 72 (1937) S. 429/46.

tene Niederschlag fällt matt aus, weshalb die Gegenstände nach dem Trocknen durch Kollern zu glänzen sind.

Die Kontaktverzinnung von Eisen- und Stahlwaren wurde früher in Westdeutschland vielfach in rotierenden Fässern ausgeführt und diente meist als erste Schicht für eine darauffolgende elektrolytische Verzinnung. Tatsächlich fällt die elektrolytische Verzinnung besonders auf Kleinteilen viel gleichmäßiger aus, wenn erst eine dünne Kontaktzinnschicht aufgetragen wurde. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß die Kleinteile mit Zinkgranalien und einer bestimmten Menge Kontaktverzinnungsbad, das mit Sägespänen zu einem Brei angerührt wurde, in eine hölzerne Trommel gefüllt werden. Die Sägespäne besorgen das Blankscheuern und dienen gleichzeitig als Träger des Bades. Die Zinkgranalien scheuern sich untereinander blank, so daß es nicht nötig ist, sie jedesmal wieder blank zu machen.

Eine andere Arbeitsvorschrift lautet folgendermaßen: In einer Holztrommel von etwa 75 cm Länge und 40 cm Durchmesser werden z. B. 200 g Zinnsalz (geschmolzen) und 100 g Weinstein in soviel Wasser gelöst, daß die Lösung etwas über die eingefüllte Ware reicht, welche etwa $\frac{1}{4}$ des Trommelinhalts ausfüllt. Dann wird eine Handvoll feiner Zinkspäne zugesetzt und die Trommel mit 10–12 U/min laufen gelassen. In etwa 2 Stunden ist die Verzinnung beendet und die Gegenstände zeigen einen schönen Glanz. Es empfiehlt sich, anschließend noch in trockenen Sägespänen zu trommeln.

Zur Kontaktverzinnung von Kleinteilen aus Messing wird von W. BLUM und G. B. HOGABOOM¹⁾ nachfolgende Lösung vorgeschlagen:

Zinn-(2)-chlorid	25 g/l
Weinstein	10 g/l
Dauer	2–4 h.

Bei der Berührung der Messingteile mit dem Zink bildet sich in der Lösung eine elektrolytische Zelle, in welcher das Zink Lösungselektrode wird, wodurch sich auf dem Messing Zinn abscheidet. Der Weinstein hat die Aufgabe, das Zinn komplex zu binden und dadurch die Zinn-(2)-ionenkonzentration niedrig zu halten.

In ähnlicher Weise kann man auch nachfolgende Lösung verwenden:

Weinstein	1,5 g/l
Kochsalz	3,0 g/l,

wobei man die Ware mit Zinnfolien in Berührung bringen muß. Durch das Bad wird das Zinn langsam aufgelöst und in gleichem Tempo auf der Ware abgeschieden. Der Vorgang dauert bei 90° 3–5 Stunden.

Eisen- und Stahlteile werden am besten auf dem Kontaktwege mit Zinkfolien oder -granalien in einer Lösung nachfolgender Zusammensetzung bei Siedetemperatur tauchverzinnt:

Zinn-(2)-chlorid	15 g/l
Natriumsulfat	160 g/l.

Es empfiehlt sich, dieser Lösung eine kleine Menge Salzsäure zuzusetzen.

2. Die Tauch- oder Sudverzinnung.

a) Auf Eisen. ROSELEUR empfiehlt für diese Art der Verzinnung folgende Lösung:

Ammoniakalaun	15 g/l
Zinnchlorür, geschmolzen	2,5 g/l.

¹⁾ Principles of Electroplating (SV.) S. 343.

Die gebeizten und mit nassem Sand oder Bimssteinpulver rein geschleuerten Eisengegenstände werden in diese kochende Lösung eingetaucht und überziehen sich rasch mit einer hauchdünnen, mattweißen Zinnschicht. Die Sudverzinnung findet vorwiegend Anwendung für kleine Eisenteile, welche in Massen in Steinzeugkörben verzinkt und nachher in Kollerfässern gegläntzt werden. Die Lösung muß von Zeit zu Zeit durch Zugabe von geschmolzenem, neutralem Chlorzinn aufgefrischt werden.

b) Auf Messing und Kupfer. Viele Massenartikel aus Messing oder Kupfer ebenso wie vermessingte oder verkupferte Kleinteile aus Eisen werden sudverzinkt, um den Gegenständen ein gefälligeres Aussehen zu verleihen. Für Messing und Kupfer empfiehlt sich folgende Badzusammensetzung:

Weinstein, pulv. 10 g/l
Zinnchlorür 1 g/l.

Das Bad wird heiß verwendet. Die Gegenstände werden zusammen mit Zinnstücken in einem Steinzeugsieb in die Lösung getaucht und überziehen sich sehr rasch mit einem glänzenden Zinnüberzug. Der auf glanzgebrannten Kupfer- oder Messingteilen erzielbare schöne Glanz veranlaßt den Praktiker häufig, Gegenstände aus anderen Metallen erst zu vermessingen und dann im Zinnsud auf Glanz zu verzinnen. Als Gefäßmaterial für den Zinnsud nimmt man am besten Porzellan oder verzinntes Kupferblech.

Der Zinnsud wird zweckmäßigerweise in einem feuerflüssig verzinnnten Kupfer- oder Messingkessel zum Sieden erhitzt, wobei man eine genügende Menge von feinkörnigem Zinn (Zinngranalien) zusetzt, die als Kontaktmetall unerläßlich sind.

Nach dem Eintragen der zu verzinnenden Massenartikel in den Sud setzt man das Kochen solange fort, bis sich auf den Gegenständen ein gleichmäßiger Zinnüberzug gebildet hat. Während des Ansiedens muß man dafür Sorge tragen, daß sämtliche Teile gut durcheinander gemischt sind und dauernd mit Zinngranalien in Berührung kommen. Aus diesem Grunde ist es auch nötig, daß Zinngranalien in genügender Menge vorhanden sind. Die Größe der Zinngranalien wähle man zweckmäßig so, daß nachträglich durch Absieben leicht eine Trennung derselben von den verzinnnten Teilen vorgenommen werden kann. Für die Herstellung der Zinngranalien verwendet man entweder reines Zinn oder besser noch eine Legierung von 95–98% Zinn und 2–5% Kupfer.

Das während des Kochens verdampfende Wasser braucht erst dann ersetzt zu werden, wenn sich aus dem Sud feste Salze abzuscheiden beginnen. Sind alle Gegenstände mit einer gleichmäßigen Zinnschicht überzogen, so werden dieselben gespült, wiederholt in heißes Wasser getaucht und dann mit warmen Hartholzspänen getrocknet. Zur Beseitigung der letzten Spuren von Feuchtigkeit kann man die verzinnnten Artikel auch kurze Zeit in einen Trockenschrank legen oder mit Hartholzspänen in einer Holztrommel trocknen. Arbeitet der Sud im Laufe der Zeit träge, so setzt man in kleinen Mengen Zinnsalz zu, wobei man mit etwa 10 g/l beginnt. Hierauf wird sich der Niederschlag wieder rascher bilden.

Zur Tauchverzinnung von Messingteilen kann man nach BLUM und HOGABOOM¹⁾ auch die nachfolgende alkalische Zinnlösung verwenden:

Zinn-(2)-chlorid 30 g/l
Ätznatron 60 g/l.

Eine chromfarbige Sudverzinnung auf Messing kann man in der Weise erreichen, daß die Teile erst eintauchversilbert werden. Eine besonders weiße

¹⁾ BLUM u. HOGABOOM: Principles of Electroplating (SV.) S. 343.

Verzinnung wird erhalten, indem man die Messingteile erst durch Tauchen in saure Kupfervitriollösung tauchverkupfert.

Die Sudverzinnung von Aluminium wird in folgendem Bad durchgeführt:

Zinn als Stannat	6-9,4 g/l
Ätznatron	weniger als 9,4 g/l.

Der Niederschlag soll hierbei bis 5 μ stark werden; bei höherem Ätznatrongehalt tritt Schwammbildung auf.

Die Eintauchverzinnung kann auch auf Zinkteile angewendet werden, wobei der hauchdünne Überzug natürlich keinerlei Anspruch auf Beständigkeit erhebt, sondern nur dazu dient, um den Gegenständen ein schöneres weißes Aussehen zu verleihen.

3. Die Anstrichverzinnung.

Diese Arbeitsweise wurde zuerst von STOLBA empfohlen. Das Bad wird angesetzt aus

Zinnchlorür	50 g/l
Weinstein	10 g/l.

Man verfährt wie folgt: Ein Schwamm (oder Tuchlappen) wird erst in diese Lösung und dann in ein Vorratsgefäß mit Zinnstaub getaucht. Mit diesem Schwamm reibt man die sauber dekapierten Gegenstände ab, wobei die Bildung des Überzuges sehr rasch erfolgt. Das Benetzen des Schwammes mit Lösung muß möglichst oft wiederholt werden. Nach dieser Methode kann man auch größere Teile verzinnen.

4. Die Tauchverzinnung von Kraftfahrzeugkolben aus Aluminiumlegierung.

Es ist heute fast allgemein üblich, die Oberfläche von Kraftfahrzeugkolben vor Gebrauch in geeigneter Weise zu behandeln. Die Verzinnung hat sich als Gleitmittel für den Kaltstart bestens bewährt. Bei der Tauchverzinnung von Automotoren empfehlen D. BROWN, V. SHULBERG und G. BELL¹⁾ folgende Arbeitsgänge einzuhalten: 1. Entfettung. 2. Spülen in fließendem Wasser, 3. Beizen in 20proz. Salpetersäure bei Zimmertemperatur 1 Sekunde lang, 4. Spülen in fließendem Wasser, 5. Verzinnen, 6. Spülen in kaltem Wasser, 7. Spülen in heißem Wasser.

Zu den Arbeitsgängen ist folgendes zu bemerken:—Die Entfettung hat hier, wie bei allen anderen Oberflächenverfahren, den Zweck, Fett und Schleifmaterial zu entfernen. Dieses wird durch 2–3 Sekunden langes Tauchen in ein heißes Entfettungsbad erreicht. Das Entfettungsbad darf nur wenig freies Alkali enthalten, damit das Aluminium nicht angegriffen wird. Im allgemeinen setzt man dieses Bad mit zirka 40 g/l Entfettungssalz an. Die Temperatur der Lösung soll bei 80–85° liegen und automatisch geregelt werden. Wenn die Temperatur zu hoch ist, erhält man abblätternde Niederschläge; bei zu niedriger Temperatur ist die Entfettung unzureichend und die Haftfestigkeit der Zinnschicht entsprechend schwach. Es ist nicht nötig, daß das Aluminium völlig entfettet ist; kleine Wasserinseln sind ohne nachteiligen Einfluß, da das heiße alkalische Zinnbad auch etwas entfettende Wirkung besitzt. Es ist immer noch besser, wenn der Kolben kleine Wasserinseln zeigt, als wenn er zu lange entfettet wurde, weil sich im letzteren Falle abblätternde und raue Überzüge bilden. Die Einhängestelle

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 11/4.

fertigt man am besten aus Stahl an und überzieht sie mit einer dicken Chromschicht.

Die Spülung in fließendem Wasser nach der Entfettung hat die Aufgabe, das Entfettungsmittel zu beseitigen.

Durch das Tauchen in 20proz. Salpetersäure entfernt man die letzten Spuren von Entfettungsbad. Wenn Spuren von Entfettungsmittel auf dem Kolben zurückbleiben, so werden diese in das Zinnbad übertragen und erhöhen den Gehalt an freiem Alkali. Das Säurebeizen geschieht bei Zimmertemperatur. Zur Aufbewahrung der Säure dient eine Steinzeugwanne oder ein mit Asphalt ausgekleideter Holzbehälter.

Im Tauchverzinnungsbad werden die Kolben 3–5 Minuten lang bei 80–85° behandelt. Das Bad wird durch Auflösung von 45 g/l technischem Natriumstannat angesetzt. Das verwendete Stannat muß frisch sein und darf nur wenig freies Alkali enthalten. Der Zinngehalt soll 6–16 g/l und der Gehalt an freiem Alkali höchstens 9,3 g/l betragen. Wenn die Temperatur des Stannatbades nicht hoch genug liegt, wird sich nur wenig Zinn abscheiden und der Niederschlag entsprechend dünn ausfallen. Bei zu hoher Temperatur hingegen werden sich blasige Niederschläge bilden. Die erwähnte Blasenbildung kann man mit freiem Auge nicht sehen. Unter normalen Umständen wird die Stärke des Niederschlages vom Zinngehalt des Bades und von der Tauchzeit bestimmt. Es empfiehlt sich, das Bad vor der Vornahme von Zusätzen stets zu analysieren. Das Natriumstannat wird vor der Zugabe stets in Wasser gelöst. Während der Zugabe dieser Lösung ist das Bad kräftig durchzurühren. Beim Eintauchen eines Kolbens in das Bad beobachtet man zuerst ein kräftiges Kochen infolge der Bildung von Wasserstoffgas. Nach 2–3 Minuten hört die Wasserstoffentwicklung nahezu auf. Dieses ist ein Zeichen dafür, daß der Verzinnungsvorgang beendet ist. Ein längeres Verweilen des Kolbens im Bade verursacht Blasenbildung, besonders bei hohem Gehalt an freiem Alkali.

Der freie Alkaligehalt beeinflußt die Haftfestigkeit des Zinnniederschlages wesentlich. Überschuß an freiem Alkali bewirkt die Bildung schwammiger Niederschläge, welche beim Kratzen abblättern. Der freie Alkaligehalt wird durch das Arbeiten des Bades und durch Zusätze von Natriumstannat erhöht; überschüssige Mengen werden durch Zugabe von Essigsäure abgestumpft. Bei Säurezugabe muß man folgendes beachten, weil sonst Zinnsäure ausfällt:

- a) Die Essigsäure darf höchstens 10prozentig sein.
- b) Die Zugabe darf nur langsam unter intensivem Umrühren erfolgen, damit sich etwa gebildete Zinnsäure sofort wieder auflösen kann.
- c) Säurezusatz nimmt man dann vor, wenn der Zinngehalt des Bades an der unteren Grenze liegt. Bei höherem Zinngehalt löst sich die Zinnsäure nicht wieder auf und geht verloren. Man wird also die Säure stets vor der Zugabe von Natriumstannat zusetzen. Zweckmäßigerweise wird man fast das gesamte freie Alkali abstumpfen.

Im Laufe der Zeit bildet sich auf dem Boden der Wanne ein Schlamm, der aus Zinnsäure und Natriumaluminiumverbindungen besteht, aber die Arbeitsweise des Bades nicht beeinträchtigt. Man wird ihn deshalb nur zeitweise entfernen.

Beim Einhalten der beschriebenen Arbeitsweise wird man Niederschläge von etwa 5 μ Stärke erhalten. Der Überzug zeigt eine glänzend-graue, charakteristische Farbe; dunkle Überzüge sind praktisch weniger geeignet und deuten auf zu hohen Alkaligehalt oder zu hohen Zinngehalt im Bade hin.

IX. Zinnlegierungen.

1. Blei-Zinn.

Die elektrolytische Abscheidung von Blei-Zinn-Legierungen ist insofern von praktischem Interesse, als sich Kleinteile und auch größere Gegenstände, die mit einem solchen Legierungsniederschlag überzogen werden, besonders leicht löten lassen. Man kann die beiden Metalle in jedem Verhältnis zur Abscheidung bringen; für Lötzwecke empfiehlt es sich, die dem normalen Lot entsprechende Zusammensetzung von 70% Zinn und 30% Blei zu wählen.

Technisch können elektrolytische Blei-Zinn-Legierungen auf folgenden Gebieten Verwendung finden:

1. In der Kraftfahrzeug- und Flugzeugindustrie: zur Fertigung von Kühlern.
2. In der Elektrotechnik: für alle Kleinteile, die gelötet werden sollen.
3. In der Textilindustrie: für Ösen und Haken zur Führung des Garns in Webmaschinen.

Das DRP. 557481 (M. SCHLÖTTER, Berlin) vom 7. 12. 1927 beschreibt die elektrolytische Abscheidung von Zinn- und Bleiniederschlägen aus einem gemeinsamen Bade, dadurch gekennzeichnet, daß „zur Erzielung verlötbarer Niederschläge die Lösung der Zinn- und Bleisalze in sulfonsauren Bädern mit einem solchen Verhältnis von Zinn und Blei verwendet wird, daß die Menge des Zinns in dem Zinnsalz erheblich größer ist als die Menge des Bleis in dem Bleisalz, etwa 2 : 1 oder mehr“.

Eine genaue Untersuchung über die Gesetzmäßigkeiten bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei-Zinn-Legierungen verdanken wir den Amerikanern W. BLUM und H. E. HARING¹⁾, welche die Gesetze der elektrolytischen Legierungsabscheidung am einfachen Beispiel eines borflußsauren Blei-Zinn-Bades studierten. Dieses Bad wurde im übrigen von der USA.-Marine einige Jahre verwendet und ist für verschiedene Zwecke gut geeignet. Die kathodische Stromausbeute ist etwa 100% und die Konstanz des Elektrolyten bemerkenswert. Beim Studium dieses Bades stellten BLUM und HARING folgendes fest:

- a) Blei und Zinn besitzen in borflußsauren Lösungen etwa die gleichen Potentiale.
- b) Blei und Zinn vermögen sich in Abhängigkeit von der Metallionenkonzentration in borflußsauren Lösungen gegenseitig zu ersetzen.
- c) Lösungen, welche hinsichtlich des Metallgehaltes 1 n und hinsichtlich des Borflußsäuregehaltes 0,5 n sind, erreichen bei Behandlung mit Zinn oder Blei ein Gleichgewicht, welches bei 0,81 n Zinn und 0,19 n Blei liegt²⁾. Das Gleichgewicht wird durch Leimzusätze nicht beeinflusst, wohl aber durch den Säuregehalt und die Gesamtmetallkonzentration.
- d) Die kathodische Stromausbeute liegt sehr nahe bei 100%.
- e) Die Zusammensetzung des Niederschlages hängt vom Verhältnis der Metalle im Bade ab. Im Niederschlag wird das im Bad vorhandene Verhältnis der Metalle dann erreicht, wenn sich die Metalle im Bade im Gleichgewicht zueinander befinden.
- f) Bei niedrigem Zinngehalt im Bade wird der Zinngehalt des Niederschlages durch steigende Stromdichte erhöht.
- g) Leim hat auf das Metallverhältnis im Niederschlag die gleiche Wirkung wie steigende Stromdichte.
- h) Die Zusammensetzung des Niederschlages wird durch die Zusammensetzung der Anoden nicht direkt beeinflusst.
- i) Bei dauernder Arbeit mit Anoden, die mehr oder weniger Zinn enthalten als dem Gleichgewicht im Bade entspricht, erhält man Niederschläge, deren Zusammensetzung durch die Verschiebung dieses Gleichgewichts bestimmt werden. Wenn die Anoden z. B. weni-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 287/306.

²⁾ Entspricht 70% Zinn + 30% Blei.

ger als 71% Zinn enthalten, wird der Niederschlag mehr Zinn als die Anoden enthalten und umgekehrt.

- j) Zur Abscheidung von Niederschlägen mit etwa 50% Zinn muß man eine borflußsaure Bleilösung mit Zinnanoden solange arbeiten lassen, bis der Niederschlag etwa die gewünschte Menge Zinn enthält. Während dieses Arbeitens soll das Bad bewegt oder doch wenigstens häufig durchgemischt werden. In diesem Fall wird man Bleizinnanoden verwenden, welche etwas weniger Zinn enthalten, als im Niederschlag gewünscht wird.
- k) Blei-Zinn-Niederschläge haben ein feineres Kristallgefüge als unter ähnlichen Bedingungen abgeschiedenes Zinn oder Blei.
- l) Noch feinkörniger werden die Niederschläge nach Zusatz von Gelatine.

Die elektrolytische Darstellung von Lotlegierungen aus kieselflußsauren Lösungen beschrieben R. P. E. HERMSDORF und M. HEBERLEIN¹⁾.

2. Zinn-Antimon.

Legierungen, welche Zinn und Antimon in fast jedem beliebigen Verhältnis enthalten, können mit praktisch 100proz. Stromausbeute aus einem Alkalistannat-Thioantimonat-Bad bei einer Temperatur von 70–75° abgeschieden werden, sofern man die Stromdichte passend wählt.

Nur Legierungen mit weniger als 50% Antimon können bis zu einer Stärke von 0,0125 mm in befriedigender Weise niedergeschlagen werden; aber auch diese Überzüge sind sehr brüchig, so daß ihr Widerstand gegen Abnutzung, obwohl sie beträchtlich härter als Zinn sind, sehr gering ist.

9. Blei.

I. Allgemeines.

1. Blei als Korrosionsschutz.

Blei ist kein ausgesprochenes Schutzmetall für Eisen, wie z. B. Zink oder Cadmium, und wirkt nur dann korrosionsschützend, wenn es das eiserne Werkstück lückenlos umschließt und wenn es gegen die angreifenden Stoffe selbst beständig ist.

Das Blei verdankt seine Anwendung in der Galvanotechnik hauptsächlich seiner Beständigkeit gegen Schwefelsäure und Schwefeldioxyd; es ist geradezu das Musterbeispiel eines schwefelsäurebeständigen Werkstoffes. Die Ursache dieser Beständigkeit liegt in dem sekundär gebildeten Bleisulfat, das sich als dünner, aber sehr dichter Belag von großer Haftfestigkeit auf dem Blei bildet. Die Beständigkeit des Bleisulfats hört erst beim Kochen in 80proz. Schwefelsäure auf.

Gegen Korrosion ist das sehr reine Elektrolytblei außerordentlich beständig und hat sich infolge der immer zahlreicher werdenden chemischen Arbeitsverfahren in der Technik als billiger Schutzüberzug für viele Zwecke durchgesetzt. Im Maschinen- und Apparatebau ist die Verbleiung ein nicht zu umgehender Schutz gegen chemische Angriffe und wird in Form der Umkleidung mit Bleiblech und der homogenen Feuerverbleiung viel angewendet.

2. Feuerverbleiung und elektrolytische Verbleiung.

Unter homogener Verbleiung oder Feuerverbleiung versteht man eine in allen Flächenteilen gleichmäßige Verbindung der Bleischicht mit dem Grundmetall. Als Ersatz für die Feuerverbleiung konnte das elektrolytische Verfahren erst auftreten, als es gelang, das Metall in dickeren Schichten festhaftend und ohne die lästige

¹⁾ Metal Ind., Lond. 48 (1936) S. 469/71.

Bleischwammabildung abzuscheiden. Lange Zeit war es nicht möglich, Blei als zusammenhängenden, dichten und festen elektrolytischen Niederschlag zu erhalten. Erst später ist es dann gelungen, das Blei in nahezu beliebig starken Schichten elektrolytisch zu Abscheidung zu bringen.

Gegenüber der Feuerverbleiung wird man das elektrolytische Abscheidungsverfahren stets dann bevorzugen, wenn Grundmetalle verbleit werden sollen, die nach dem Eintauchverfahren nicht oder infolge von Legierungsbildung nur schlecht verbleit werden können, z. B. Gußeisen, Platin, Aluminium usw. Insbesondere löst sich Platin beim Eintauchen in geschmolzenes Blei zum Teil auf. Auch das Kupfer und seine Legierungen können nur schwierig heiß verbleit werden, weshalb man sie vorher gewöhnlich vernickelt oder verzinkt.

Es ist nicht möglich, Stahl mit reinen Bleiüberzügen auf feuerflüssigem Wege zu überziehen, da Überzüge dieser Art nicht haften. Erst wenn man dem heißen Blei 10–20% Zinn zusetzt, erreicht man eine genügende Haftfestigkeit des Überzuges auf dem Grundmetall. Aus diesem Grunde wird in allen Fällen, wo Reinbleiüberzüge gewünscht werden, der elektrolytischen Verbleiung der Vorzug gegeben werden müssen, welche Reinbleiüberzüge in beliebigen Schichtstärken abzuscheiden gestattet.

Die durch den Volumenunterschied des festen und geschmolzenen Bleis (die Volumenzunahme des Bleis beim Schmelzen beträgt 3,5 v. H.) bedingten inneren Spannungen fehlen beim galvanisch abgeschiedenen Blei vollständig. Hinzu kommt die Möglichkeit, mit Hilfe der galvanischen Verbleiung sehr dünne und doch porenfreie, also rostschtzende Niederschläge geringen Gewichtes aufzubringen, so daß selbst bewegte Teile, wie Rührwerksflügel, Lüfter usw., in verbleitem Zustande verwendet werden können.

Das elektrolytisch abgeschiedene Blei hat gegenüber dem Feuerblei einen Nachteil: es ist erheblich weicher. Im Laufe der letzten 20 Jahre sind zahlreiche Versuche durchgeführt worden, das Elektrolytblei durch die Mitabscheidung anderer Metalle zu härten, doch sind diese Versuche leider ohne Erfolg geblieben.

Die elektrolytische Verbleiung kann natürlich nur dort angewendet werden, wo die vorhandenen Bäder groß genug sind, um die zu verbleienden Teile aufzunehmen, während die Spritzverbleiung und die Aufschmelzverbleiung auch bei der Bearbeitung großer Konstruktionsteile anwendbar sind. Besonders gut eignet sich die elektrolytische Verbleiung für Kleinteile.

Welches Verfahren für bestimmte Anwendungsgebiete am zweckmäßigsten ist, wird von den näheren praktischen Umständen abhängen und kann immer nur von Fall zu Fall entschieden werden. Eine sehr ausführliche und interessante Aufsatzreihe über die Verbleiung als Korrosionsschutz und über den Stand der Verbleiungstechnik brachte H. M. FORSTNER¹⁾. Weitere Aufsätze über die elektrolytische Verbleiung veröffentlichten H. KRAUSE²⁾ und H. KÜRREIN³⁾.

II. Eigenschaften des Bleis.

1. Physikalische Eigenschaften.

Blei ist ein bläulichweißes Metall, welches auf frischer Schnittfläche glänzt, an der Luft jedoch infolge der Bildung von Bleisuboxyd rasch matt wird und graublau anläuft. Blei ist das weichste Schwermetall und läßt sich nicht nur mit dem Messer schneiden, sondern sogar mit dem Fingernagel ritzen. Nach der MOHSSchen Härte-

¹⁾ Oberflächentechn. 11 (1934) S. 165, 173/6, 187/90, 201, 213/7, 225/7, 235/7.

²⁾ Feinmech. u. Präz. 40 (1932) S. 106/8.

³⁾ Werkstattstechnik 26 (1932) S. 458/9.

skala kommt ihm die Härte 1,5 zu. Seine Ritzhärte beträgt 5,7 gegenüber 14,7 für Zinn, 48 für Gold und 107–232 für Stahl. Infolge seiner großen Dehnbarkeit läßt es sich leicht zu Blechen auswalzen, doch ist seine Festigkeit gering.

Im besonderen sind die folgenden physikalischen Eigenschaften zu erwähnen¹⁾:

Spezifisches Gewicht	11,34
Atomgewicht	207,22
Schmelzpunkt	327°
Elektrochemisches Abscheidungsäquivalent	3,865 g/Ah.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen in Blei bei 285° beträgt für Silber $0,79 \times 10^{-2}$ cm und für Zinn $1,4 \times 10^{-5}$ cm. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt also mit zunehmender Ähnlichkeit des Metalls ab. Die Korrosions- und Ermüdungsfestigkeit von Blei wird durch ganz geringe Tellurzusätze von 0,1% erhöht²⁾.

Blei kann Strukturänderungen erleiden, die ähnlich wie bei der Zinnpest zum völligen Zerfall führen können. Doch handelt es sich hier nicht um eine Modifikationsänderung wie beim Zinn, sondern um einen Zerfall der interkristallinen Masse, wobei die Bleikristalle an und für sich unverändert bleiben.

Das Gefüge des Bleis steht in engem Zusammenhang mit seiner chemischen, thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit.

2. Chemische Eigenschaften.

Blei tritt in zwei Wertigkeitsstufen auf: als zweiwertiges (Pb^{++}) und als vierwertiges Ion (Pb^{++++}).

Es ist ziemlich unedel und reaktionsfähig; trotzdem zeigt es in den meisten Fällen einen edleren Charakter, als auf Grund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe zu erwarten wäre. Als Ursache für dieses Verhalten kommt die schwere Löslichkeit der entstehenden Verbindungen und die Überspannung des Wasserstoffs an Blei in Frage. Ausschlaggebend für die Löslichkeit von Blei in verdünnten Säuren ist die Anwesenheit von Sauerstoff; O. SACKUR³⁾ konnte zeigen, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Bleis in Säuren durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Lösung bestimmt wird. Deshalb wird Blei auch nicht durch destilliertes Wasser bei Luftabschluß, wohl aber durch Leitungswasser angegriffen. Erst nach längerer Einwirkung von Leitungswasser bildet sich auf der Oberfläche von Blei eine dünne, unlösliche Schicht von Bleisulfat und Bleicarbonat, welche das Grundmetall gegen weitere Angriffe des Wassers schützt (Wasserleitungsrohre).

Eine blanke Schnittfläche von Blei, die in frischem Zustand hell-weißgrau glänzt, wird, wie bereits erwähnt, nach wenigen Minuten mit einem dunkelgrauen Schleier bedeckt, der den Hochglanz trübt. Dieser Vorgang ist durch die Oxydation des Bleis an der Luft bedingt und geht, verglichen mit der Oxydation anderer Metalle, mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit vor sich. H. M. FORSTNER⁴⁾ bringt den treffenden Vergleich, daß sich Blei schon bei Zimmertemperatur in jenem Zustand befindet, in den das Eisen erst bei Temperaturen gelangt, bei welchen es Anlauffarben bildet. Vermutlich handelt es sich bei dieser Schicht um Bleisuboxyd. Bei höheren Temperaturen bilden sich Oxyde von der Zusammensetzung Pb_2O , PbO usw. Für die Bildung von Suboxyd bei gewöhnlicher Temperatur scheint die

¹⁾ Siehe Tabellen im Teil IV.

²⁾ W. SINGLETON u. B. JONES: Chemiker-Ztg. 57 (1933) S. 216.

³⁾ Arb. kaiserl. Gesundheitsamt 22 (1904) S. 205/34.

⁴⁾ Oberflächentechn. 11 (1934) S. 165.

Anwesenheit von Wasserdampf wesentlich zu sein. Luftsauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf fördern die Lösung des Bleis. Die Überspannung des Wasserstoffs am Blei beträgt 0,64 V; deshalb findet bei Luftabschluß eine Einwirkung von Säuren auf Blei unter Freiwerden von Wasserstoff nicht statt. Erst durch die depolarisierende Wirkung des Luftsauerstoffs tritt Lösung ein. Auch in heißer Natronlauge geht Blei langsam in Lösung; es wurde festgestellt, daß in 10proz. Natronlauge von 90° etwa 0,28 g/dm² Blei in 16 Stunden in Lösung gehen.

3. Die Eigenschaften elektrolytischer Bleiniederschläge.

Blei wird aus zusatzstofffreien Bädern in kristalliner oder schwammiger Form abgeschieden. Beide Abscheidungsformen sind für die Praxis nicht verwendbar. Technisch brauchbare Bleiüberzüge müssen feinkristallin und schichtenfrei zur Abscheidung gelangen, was nur nach Zugabe kolloider oder kapillaraktiver Zusatzstoffe möglich ist.

Die Rekristallisation des Elektrolytbleis geht nach den vorliegenden Erfahrungen nicht so weit wie die des Feuerbleis; ersteres behält jahrelang den von der elektrolytischen Abscheidung herrührenden feinkristallinen Aufbau. Wie weit hierbei mitabgeschiedene organische Stoffe beteiligt sind, ist noch nicht erforscht. Außer organischen Stoffen enthalten elektrolytische Bleiüberzüge noch Wasserstoff, über dessen nähere Bindung im Kristallgefüge noch nichts bekannt ist; auf jeden Fall dürfte es sich nicht um Bleiwasserstoff handeln. Obwohl Wasserstoff unter normalen Arbeitsbedingungen nicht in sichtbaren Mengen abgeschieden wird, enthalten die meisten Bleiniederschläge Wasserstoff, was man durch Erwärmen mit einer Stichflamme leicht beweisen kann. Hierbei macht sich das entweichende Gas durch Spratzen bemerkbar. Der Wasserstoffgehalt wirkt sich in der Praxis besonders dann unangenehm aus, wenn elektrolytisch verbleite Teile verlötet werden sollen. H. KURREIN¹⁾ vermutet, daß das elektrolytisch abgeschiedene Blei infolge seines Wasserstoffgehaltes einen besseren Rostschutz gewährleistet. Er stellte gleichzeitig fest, daß elektrolytisches Blei, welches mit 0,5–5 A/dm² abgeschieden wurde, etwa 1–2,5 cm³ Wasserstoff in 1 cm³ Metall enthält, was einem Gehalt von 0,8 bis 1,9 · 10⁻³ Gewichtsprozenten entspricht. Als Bad diente vermutlich ein phenolsulfonsaurer Elektrolyt.

Physikalisch gesehen liegen die Voraussetzungen für eine gute Haftfestigkeit von Bleiüberzügen auf Eisen ungünstig. Auch sonst liegen keine Merkmale vor, die eine Bildung von festen Lösungen oder metallischen Verbindungen zwischen Eisen und Blei bei Zimmertemperatur erwarten lassen.

Die Angaben über die Haftfestigkeit elektrolytischer Bleiniederschläge auf Eisen, welche man zuweilen im Schrifttum vorfindet, sind insofern nicht sehr zuverlässig, als es noch keine einwandfreie Methode zur Messung der Haftfestigkeit gibt. Das Auflöten eines Eisenstempels mit nachfolgendem Abreißen ist methodisch insofern zu beanstanden, als durch die Wärmebehandlung des Lötens naturgemäß auch die Haftfestigkeit des Überzuges an der in Frage kommenden Stelle beeinträchtigt wird. Nach diesem Prinzip wurden Haftfestigkeiten von 80 kg/dm² bei Bleiniederschlägen aus stark sauren Lösungen gemessen. Nach KURREIN¹⁾ soll man sogar Haftfestigkeiten bis zu 120 kg/dm² erreicht haben. Die Haftfestigkeit von Feuerbleiniederschlägen beträgt vergleichsweise 33–38 kg/dm². Auf jeden Fall ist bei einer vergleichenden Messung von Haftfestigkeiten auch der Oberflächenzustand und die Vorbehandlung des Grundmetalls zu berücksichtigen.

¹⁾ Z. VDI 76 (1932) S. 300.

Das hohe spezifische Gewicht des Elektrolytbleis (nach BETTS 11,2–11,39 gegenüber 11,37 von Gußblei und 11,38 von Walzblei) deutet auf die Dichte des Überzuges hin.

Die Struktur elektrolytischer Bleiabscheidungen behandelten P. K. FRÖLICH, G. L. CLARK und R. A. ABORN¹⁾, V. KOHLSCHÜTTER und F. UEBERSAX²⁾ und BREUNING³⁾.

Im allgemeinen ist Blei erheblich edler als Eisen. Trotzdem kann man für technische Gebrauchseisen- und Bleisorten Potentiale finden, die von den Normalpotentialen $\varepsilon_h = 0,46$ für Eisen und $\varepsilon_h = 0,184$ für Blei erheblich abweichen können⁴⁾.

III. Elektrochemie des Bleis.

L. GLASER⁵⁾ vermutete auf Grund eigener Versuche, daß die Bleischwamm-bildung bei der elektrolytischen Abscheidung durch das Auftreten basischer Verbindungen an der Kathode verursacht wird. Andererseits kann man diese Erscheinung auch durch auftretenden Metallmangel an Stellen hoher Stromdichte erklären.

Eine ausführliche Zusammenstellung der bis zum Jahre 1913 erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der elektrolytischen Bleiabscheidung, auf die hier leider nicht eingegangen werden kann, gab F. C. MATHERS⁶⁾.

Über den Einfluß von Kolloidzusätzen auf die kathodischen und anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen hat R. MARC⁷⁾ gearbeitet. In Fortsetzung der Arbeiten von SENN untersuchte er insbesondere Niederschläge aus kieselflußsauren Blei- und Zinnbädern, wobei er folgendes fand:

1. Zwischen der kornverkleinernden Wirkung kolloider Zusätze auf die elektrolytische Abscheidung von Blei und Zinn und ihrer die Niederschläge verbessernden Wirkung besteht keinerlei Beziehung. Bei höheren Stromdichten wird im Gegenteil der Zusammenhalt des Niederschlages durch hohe Kolloidzusätze erheblich vermindert, während die kornverringende Wirkung erhalten bleibt.
2. Es wurde die Beeinflussung der Kathoden- und Anodenvorgänge durch Kolloide studiert: während bei den kathodischen Vorgängen die Wirkung stets nur in einer vermehrten Wasserstoffabscheidung bestand, konnten bei den anodischen Vorgängen je nach der Natur des Bades und des Kolloids die verschiedensten Wirkungen beobachtet werden.
3. Außerdem will MARC an grobkristallinen Bleiniederschlägen aus kolloidhaltigen Bädern eine lebhaftere BROWNSCHE Bewegung der Teilchen beobachtet haben.

Borflußsaure Bleibäder wurden von W. BLUM, F. J. LISCOMB, Z. JENCKS und W. E. BAILEY⁸⁾ systematisch untersucht, wobei sich folgendes ergab:

1. Höhere Bleikonzentration im Bade ermöglicht höhere Stromdichten.
2. Höhere Stromdichte vermehrt die Neigung zur Baumbildung an den Kanten, bewirkt aber andererseits die Bildung feinkörniger Niederschläge. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die höchsten Stromdichten anzuwenden, bei denen „Baumbildung“ noch nicht auftritt.
3. Ein Überschuß von Borflußsäure bewirkt ein feineres Korn und verringert gleichzeitig die Neigung zur Baumbildung. Dieses dürfte eine Folge der Zurückdrängung der Blei-ionenkonzentration und der Verbesserung der Badleitfähigkeit sein.

¹⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 295/305.

²⁾ Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 72/83.

³⁾ Z. Metallkde. 14 (1922) S. 210/1; Besprechung vom HUGHES' Arbeit.

⁴⁾ F. H. GETMAN: J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) S. 792/801; 40 (1918) S. 611/9.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 365/9, 381/6.

⁶⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 153/92.

⁷⁾ Z. Elektrochem. 19 (1913) S. 431/44.

⁸⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 36 (1919) S. 243/68.

4. Ein Überschuß von Borsäure hat auf die Niederschläge nur geringen Einfluß. Es ist jedoch erwünscht, einen Borsäureüberschuß im Bade zu haben, da hierdurch die Zersetzung der Borflußsäure und damit die Ausfällung von Bleifluorid zurückgedrängt wird.
5. Zusätze kleiner Mengen von Gelatine drängen die Neigung zur „Baumbildung“ zurück. Zucker und Glucose wirken in der gleichen Weise, aber weniger ausgesprochen.
6. Temperaturerhöhung im Bade auf 50° macht die Niederschläge grobkristallin.
7. Mechanische Bewegung bewirkt glattere und dichtere Niederschläge, während das Einblasen von Luft Schwammbildung hervorruft.

FRÖLICH, CLARK und ABORN¹⁾ untersuchten Bleiniederschläge aus Acetat-, Nitrat-, Perchlorat-, Borfluorid- und Silicofluoridlösungen bei Gegenwart und bei

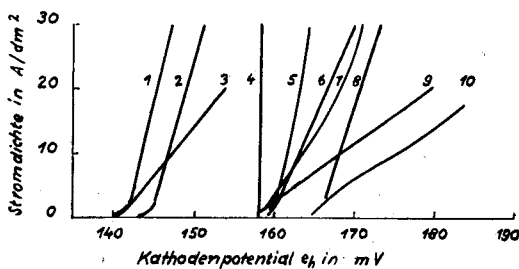


Abb. 442.

- 1 = Borfluorid; 2 = Perchlorat; 3 = Borfluorid mit Gelatine; 4 = Nitrat; 5 = saures Fluorsilikat; 6 = saures Fluorsilikat mit Gelatine; 7 = saures Fluorborat; 8 = saures Perchlorat; 9 = saures Fluorborat mit Gelatine; 10 = saures Perchlorat mit Gelatine.

Absenheit von freier Säure und von Gelatine auf ihre kristalline Struktur durch Röntgenstrahlenanalyse. Außerdem wurden die Stromdichtepotentialkurven für die verschiedenen 1n-Bleisalzlösungen mit und ohne Zusätze aufgenommen (Abb. 442). Zusätze von freier Säure und von Gelatine verursachen wie bei anderen Metallen eine Steigerung der Polarisation, verbunden mit einer gleichzeitigen Abnahme der Kristallkorngröße. Versuche mit gelatinehaltigen Bleiperchloratlösungen ergaben hier die größte Polarisation und das feinste Kristall-

korn. Die Korngröße wächst mit der Stärke des Niederschlages, wobei die bevorzugte Faserstruktur bei den äußeren Schichten geringer ist als bei den inneren.

Durch Versuche mit Eisen- und Platinkathoden mit und ohne Überzug stellten die Forscher auch den Einfluß des Grundmetalls fest. Der Verlauf der Stromdichtepotentialkurven läßt den Schluß zu, daß der Widerstand gegen die kathodische Abscheidung von Blei in allen Bädern gering ist.

Über die elektrolytische Ausfällung von Blei haben außer den genannten Forschern M. SCHLÖTTER²⁾ und W. E. HUGHES³⁾ gearbeitet.

IV. Bleibäder.

1. Allgemeines.

Wenn man Blei aus Acetat-, Nitrat-, Citrat- oder Formiatlösungen elektrolytisch zur Abscheidung bringt, so erhält man grobkristalline, rauhe und spießige Kristalle. Auch Kolloidzusätze können die Abscheidung glatter Niederschläge aus diesen Bädern nicht bewirken.

Trotz der zahlreichen Vorschläge im Fachschrifttum haben sich im Laufe der Jahre nur vier Bleibäder durchsetzen können:

1. Das kieselflußsaure Bleibad nach BETTS unter Zusatz von Gelatine.
2. Das borflußsaure Bleibad nach LEUCHS, W. PFANHAUSER und FR. FISCHER unter Zusatz von Kolloiden.
3. Das überchlorsaure Bleibad nach MATHERS unter Zugabe von Nelkenöl, Pepton usw.

¹⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926) S. 295/305; Trans. Amer. electrochem. Soc. 49 (1926) S. 369/93.

²⁾ Korrosion u. Metallsch. 3 (1927) S. 30/35.

³⁾ J. phys. Chem. 26 (1922) S. 316/23.

4. Das phenolsulfosaure Bleibad nach SCHLÖTTER unter Zugabe von kapillar-aktiven Stoffen.

Alle vier angeführten Bäder sind brauchbar und können bei richtiger Zusammensetzung, Kontrolle und Pflege einwandfreie Überzüge liefern; Voraussetzung ist hierbei, wie bei allen galvanischen Verfahren, die richtige Vorbehandlung des zu verbleienden Werkstückes.

Die vier Bäder sind gleichwertig, wenn es sich um Schichten von höchstens 0,1 mm Stärke handelt. Bei Schichtstärken von 0,1–1 mm jedoch beobachtet man zwischen den einzelnen Bleibädern erhebliche Unterschiede. Grundsätzlich ist festzustellen, daß anorganische Bäder, welche wenig organische Zusätze brauchen, auf die Dauer immer beständiger sind als organische Elektrolyte. Wie bei allen galvanischen Bädern empfiehlt es sich auch hier, die Elektrolyte aus wenigen, aber gut definierten Salzen zusammenzusetzen.

Alkalische Bäder, welche das Metall in vierwertiger Form enthalten, sind zur Herstellung technisch brauchbarer Bleiüberzüge nicht verwendbar. Nach K. ELBS und F. W. RIXON¹⁾ begünstigt die Anwesenheit von vierwertigen Bleiionen in galvanischen Bleibädern die Bildung schwammiger und spießiger Niederschläge. Blei wird aus sauren Lösungen mit nahezu hundertprozentiger Stromausbeute abgeschieden. Bei einem elektrochemischen Abscheidungsäquivalent von 3,85 g/Ah vollzieht sich die Verbleiung auch in starken Schichten sehr rasch, zumal man heute mit Stromdichten von 3–5 A/dm² praktisch arbeiten kann.

2. Die praktisch angewendeten Bleibäder.

a) Das kieselflußsaure Bleibad wurde in USA. von A. G. BETTS²⁾ zur Raffination von Blei eingeführt. Der Erfinder soll sich hierbei an Angaben F. HABERS gehalten haben.

BETTS hat in kieselflußsauren, gelatinehaltigen Lösungen einen billigen Elektrolyten gefunden, aus welchem das Blei nicht als Metallschwamm oder in einzelnen Nadeln und Blättern, sondern als fest zusammenhängender, gleichförmiger Niederschlag abgeschieden wird.

A. G. BETTS und E. F. KERN⁴⁾ empfehlen einen kieselflußsauren Elektrolyten nachfolgender Zusammensetzung:

Kieselflußsaures Blei	13,5%
Freie Kieselflußsäure	6,5%.

Das Bad gestattet bei 20° Stromdichten von 1–2 A/dm².

Eine ausführliche Untersuchung über kieselfluorwasserstoffsäure Bleibäder verdanken wir H. SENN⁵⁾. Er fand neben den Feststellungen, die bereits von BETTS gemacht wurden, daß die Eigenschaften des Metalniederschlags mit steigender Verdünnung des Bades oder steigender Stromdichte schlechter werden, wobei auch ein vermehrter Gelatinezusatz nichts zu verbessern vermag. SENN empfahl Elektrolyte mit 4–8% Blei, 11% Kieselflußsäure und etwa 0,1 g/l Gelatine und gab folgende Bereitung des Bades an:

Man verdünne die etwa 33proz. Kieselflußsäure des Handels auf etwa 20° Bé und setze dann vorsichtig Bleicarbonat zu, damit die Lösung nicht überschäumt. Das Eintragen von Bleicarbonat wird solange fortgesetzt, bis die Lösung etwa

¹⁾ Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 267/8.

²⁾ A. P. 713277 u. 713278 vom 11. 11. 1902; DRP. 198 288 vom 2. 4. 1902.

³⁾ J. J. FINGLAND: Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 177/204.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 6 (1904) S. 67.

⁵⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 229/45.

100 g/l Blei enthält, was einer Menge von etwa 130 g/l Bleicarbonat entspricht. Beim Eintragen des Bleicarbonats wird die in der Kieselflußsäure etwa enthaltene freie Schwefelsäure gleichfalls abgestumpft, wobei sich unlösliches Bleisulfat bildet, das zu Boden sinkt. Schließlich wird 0,1 g/l Gelatine in gelöster Form zugesetzt, wonach man dichte, knospenfreie Bleiniederschläge von nahezu beliebiger Dicke erhält.

Das Bad hat einen sehr kleinen spezifischen Widerstand und arbeitet fast polarisationsfrei. Man kann schon mit 0,15–0,2 V Spannung bei 10 cm Elektrodenentfernung kathodische Stromdichten von etwa 1 A/dm² erhalten.

Man kann das Bad auch wie folgt ansetzen:

Kieselflußsaures Blei	85	g/l
Kieselflußsäure	70	g/l
Gelatine	0,15	g/l.

Die günstigste Arbeitsstromdichte ist 0,5–1 A/dm².

Nach den Angaben SENNS sind kieselflußsaure Bäder zur Raffination von Rohblei, welches stark mit Fremdmetallen verunreinigt ist, besonders geeignet.

Ein Nachteil des Bades ist darin zu suchen, daß es sich an der Anode allmählich zersetzt, wobei das PbSiF₆ in SiO₂ und PbF₂ zerfällt; die Zersetzungsprodukte gehen in den Anodenschlamm ein.

Die kathodische Stromausbeute in kieselflußsauren Bleibädern beträgt durchschnittlich 89%, während die anodische Stromausbeute bei Anwendung von Reinblei etwas mehr als 100% beträgt. Diese Differenz zwischen der anodischen und der kathodischen Stromausbeute bedingt einen langsamen Verbrauch der Kieselflußsäure im Bade.

A. G. REEVE¹⁾ empfiehlt ein kieselflußsaures Bleibad mit 18% Blei und 14% Gesamtkieselflußsäure, was einem freien Kieselflußsäuregehalt von 2,9% entspricht.

Kieselflußsäure kann man nur großtechnisch herstellen, wodurch die Anwendung dieses Bades etwas beschränkt wird.

Die elektrochemischen Verhältnisse in kieselflußsauren Bädern wurden in verschiedenen Arbeiten behandelt^{2)–6)}.

b) Das borflußsaure Bleibad. Ebenso wie aus kieselflußsauren Lösungen kann man auch aus borflußsauren Bädern einwandfreie Niederschläge erhalten. Borflußsaure Elektrolyte können hochkonzentriert angesetzt werden und gestatten deshalb die Anwendung von Stromdichten bis zu 10 A/dm². Verfasser führte dieses Bad 1902–1904 nach gemeinsamer Arbeit mit FR. FISCHER in die Galvanotechnik ein. Es gelingt, Schichten von 10 mm Dicke und darüber mit niedriger Badspannung herzustellen. Durch Stromlinienstreuung werden die zu verbleienden Gegenstände bei Abscheidung starker Schichten knollig. Praktische Erfahrungen haben gezeigt, daß Bleibäder auf Grundlage von Borflußsäure gegenüber perchlorsauren Elektrolyten bestimmte Vorteile besitzen. Die Vorteile des borflußsauren Bades gegenüber dem kieselflußsauren Bade lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es kann in einfacher Weise aus handelsüblichen Chemikalien angesetzt werden.
2. Man kann es zur direkten Verbleiung von Stahl verwenden, während das kieselflußsaure Bad eine Vorverkupferung des Eisengrundmetalls erfordert.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 35 (1919) S. 389/400.

²⁾ A. G. BETTS: Lead Refining (SV.).

³⁾ U: Jahrb. Electrochem. 8 (1902) S. 543.

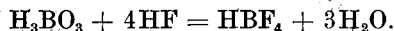
⁴⁾ T. ULKE: Engng. Min. J. 74 (1902) S. 475.

⁵⁾ K. ELBS u. R. NÜBLING: Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 781.

⁶⁾ F. HABER: Z. Elektrochem. 9 (1903) S. 390.

3. Borflußsaure Lösungen sind im Gebrauch beständiger als kieselflußsaure Lösungen.
4. Die Niederschläge aus borflußsauren Lösungen sind feinkörniger als die aus kieselflußsauren Bädern.

Die Borflußsäure bildet sich aus Borsäure und Flußsäure nach der folgenden Formel:



Die Formel HBF_4 soll nur ein Bild der mengenmäßigen Zusammensetzung dieser Säure geben und entspricht nicht dem wahren Borflußsäuremolekül, da diese Säure vermutlich stark polymerisiert ist.

Borflußsaure Bäder wurden bereits im Jahre 1886 von G. LEUCHS¹⁾ vorgeschlagen, doch haben erst Verfasser und FR. FISCHER, sowie W. BLUM und Mitarbeiter²⁾ diesen Elektrolyten eingehender untersucht.

BLUM empfiehlt ein borflußsaurer Bleibad nachfolgender Zusammensetzung:

Bleicarbonat	142 g/l
Borsäure	106 g/l
Flußsäure 50%	240 g/l
Leim	0,2 g/l.

Die Dichte des Bades beträgt 21° Bé. Dünne Überzüge lassen sich mit 2–3 A/dm², stärkere mit 1 A/dm² abscheiden. Wenn ganz starke Überzüge gewünscht werden, kann man den Ansatz verdoppeln, wobei das spezifische Gewicht auf 37° Bé steigt.

c) Das überchlorsaure Bleibad. Überchlorsaure Bleibäder werden meist durch Auflösung von Bleicarbonat in Überchlorsäure (HClO_4) dargestellt. Die Überchlorsäure erhält man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumperchlorat und anschließender Destillation unter vermindertem Druck. Die Überchlorsäure und ihre Salze sind gegen chemische und physikalische Einwirkungen viel beständiger als Chlorsäure und die Chlorate. Trotzdem tritt bei überchlorsauren Bädern in der Praxis die nachfolgende unangenehme Erscheinung auf: Beim Aus- und Einhängen großer Warenteile ist es nicht zu vermeiden, daß etwas Bleibad auch auf die Warenstange tropft, hier eintrocknet und stellenweise dünne Krusten von Bleiperchlorat bildet. Beim Aus- und Einhängen neuer Warenteile können die Öffnungs- und Schließungsfunkten eine plötzliche Zersetzung des überchlorsauren Salzes unter erheblicher Knallwirkung verursachen, was nicht angenehm ist und manchmal auch nicht ungefährlich sein kann.

Ein weiterer Nachteil der perchlorsauren Bäder gegenüber kieselflußsauren und borflußsauren Elektrolyten liegt in ihrem hohen Preis.

Das überchlorsaure Bleibad ist in Deutschland und in USA. gleichzeitig und unabhängig voneinander erfunden worden³⁾.

In Deutschland wurde das Bad durch das DRP. 223 668⁴⁾ beschrieben, wobei folgende Zusammensetzung empfohlen wird:

Bleiperchlorat.	82 g/l
Perchlorsäure	25 g/l.

Außerdem wird zur Verfeinerung des Kristallkorns etwas Nelkenöl zugesetzt.

¹⁾ DRP. 38 193 vom 13. 5. 1886.

²⁾ W. BLUM, F. J. LISCOMB, Z. JENCKS u. W. E. BAILEY: Trans. Amer. electrochem. Soc. 36 (1919) S. 243/68.

³⁾ F. C. MATHERS: Chemiker Ztg. 34 (1910) S. 1316, 1350.

⁴⁾ Siemens & Halske A.-G.: DRP. 223 668 vom 24. 8. 1909; A. P. 832 024 vom 25. 9. 1906; F. P. 419 769 vom 22. 8. 1910.

Zu gleicher Zeit wurde das Bleiperchloratbad in USA. von F. C. MATHERS¹⁾ patentiert und beschrieben. MATHERS stellte fest, daß überchlorsaure Bleibäder für Zwecke der Raffination und der Galvanotechnik gleich gut geeignet sind. U. a. werden die folgenden wertvollen Eigenschaften des Bades hervorgehoben:

1. Große Löslichkeit des Salzes.
2. Glatte, dichte Niederschläge ohne „Baumbildung“.
3. Fast hundertprozentige anodische und kathodische Stromausbeute.
4. Absolute Beständigkeit unter allen Arbeitsbedingungen.
5. Keine Polarisierung infolge Superoxydbildung an der Anode.
6. Hohe elektrische Leitfähigkeit.

Das Bad soll zweckmäßig ungefähr 5% Blei, 2–5% freie Überchlorsäure und 0,05% Pepton enthalten. Es kann mit Stromdichten bis zu 2,3 A/dm² gearbeitet werden. Das Pepton, welches nach und nach verbraucht wird, ist ungefähr aller vier Tage zu ersetzen. Die Säure, welche sich durch chemische Auflösung des Bleis langsam verbraucht, kann man durch Zugabe geringer Mengen von Schwefelsäure zu einem kleinen Teil des Bades rasch wieder regenerieren, wobei Bleisulfat ausfällt. Die Lösung wird filtriert und dem Gesamtbad unter Umrühren wieder zugegeben. Der Niederschlag hat ein spezifisches Gewicht von 11,36.

In Weiterführung der Arbeiten von F. C. MATHERS wurde die elektrolytische Abscheidung des Bleis aus überchlorsauren Lösungen von R. WEINER²⁾ studiert. Hierbei wurde festgestellt, daß sich Lösungen mit etwa 50 g/l Blei als Perchlorat und 10 g/l freier Perchlorsäure als Elektrolyt für die Herstellung reiner Bleiniederschläge von etwa 0,1 mm Dicke eignen, wenn man Stromdichten von 0,25 bis 0,5 A/dm² anwendet; Badbewegung gestattet eine entsprechende Erhöhung der Stromdichte. Zusätze von 0,2–0,4 g/l Pepton wirken sich auf das Aussehen des Niederschlages und auf die zulässige Höchststromdichte günstig aus, so daß bei Dauerbetrieb Stromdichten bis 1 A/dm² möglich sind. Höhere Stromdichten bis etwa 2 A/dm² sind für länger dauernde Elektrolysen nur bei lebhafter Rührung des Bades zulässig. Bei Erwärmung auf 60° können Stromdichten von 3–4 A/dm² angewendet werden.

Die Bleiabscheidung aus Perchloratbädern wurde noch in weiteren Arbeiten behandelt³⁾.

d) **Das phenolsulfonsaure Bleibad.** Über das phenolsulfonsaure Bleibad sind kaum Veröffentlichungen erschienen, obwohl gerade dieser Elektrolyt in der Praxis häufig angewendet wurde. Das Bad ist in den Jahren 1909–1910 von M. SCHLÖTTER⁴⁾ in den Langbein-Pfannhauser Werken A.-G. entwickelt und später in selbständiger Arbeit weiter ausgebaut worden. Zahlreiche technische Verbleiungen in Deutschland wurden seinerzeit in diesem Bade durchgeführt, obwohl man sich heute in der Industrie vielfach anderer Badzusammensetzungen bedient. Das Blei scheidet sich aus diesen Bädern mit einer kathodischen Stromausbeute von 99,7–99,9% in homogener, dichter und biegsamer Form ab. Das DRP. 527739⁵⁾ beschreibt ein phenolsulfonsaures Bleibad, welches bei 28–30° mit einer Stromdichte von 1 A/dm² arbeitet. Die Spannung beträgt hierbei 0,45 V.

¹⁾ A. P. 931944 vom 24. 8. 1909; Trans. Amer. electrochem. Soc. 17 (1910) S. 261/73.

²⁾ Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 631/5.

³⁾ F. C. MATHERS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 24 (1913) S. 315/29; Trans. Amer. electrochem. Soc. 36 (1919) S. 266, Diskussionsbeitrag.

⁴⁾ Galvanostegie I (SV.).

⁵⁾ Vom 10. 11. 1928; M. SCHLÖTTER.

3. Sonstige Bleibadzusammensetzungen.

a) **Alkalische Bleibäder.** Die ersten Bleibäder, die wir französischen Galvanotechnikern verdanken, waren alkalische Bäder; sie ermöglichten wohl die Verbleiung profilierter Teile, doch gelang die Abscheidung dickerer Schichten aus diesen Bädern nicht, ohne daß sich Bleischwamm bildete. Nachfolgend ein älteres Rezept:

Kaliumhydroxyd	50 g/l
Bleiglätte, pulv.	5 g/l.

Das Bad wird durch Auflösung der Bleiglätte in der Kaliumhydroxydlösung erhalten und gestattet die Verbleiung von Eisen, Stahl, Kupfer und Messing bei einer Spannung von 2,5 V.

F. C. MATHERS¹⁾ berichtete über ein in USA. angewendetes alkalisches Bleibad folgender Zusammensetzung:

Bleiacetat	73 g/l
Ätznatron	200 g/l
Sandarak o. ä.	3–10 g/l.

In diesem Bad wird bei Temperaturen von 80–90° mit Stromdichten von höchstens 1 A/dm² gearbeitet. An Stelle von Sandarak soll man auch Gummisorten, Fett- und Oleinsäuren verwenden können. Verfasser konnte aus diesem Bad keine dicken Niederschläge erhalten, obwohl der Elektrolyt gute Tiefenstreuung besitzt und das Grundmetall rasch deckt.

Das DRP. 629071²⁾ empfiehlt zur elektrolytischen Abscheidung festhaftender Bleiniederschläge ein alkalisches Bad, das außer Bleisalzen und Alkalitartraten noch freies, nicht flüchtiges Alkali, wie z. B. Ätzkali, enthält.

Rezeptbeispiel:	Bleioxyd	100 g/l
	Seignettesalz	110 g/l
	Ätzkali	55 g/l
	Gelatine	0,5 g/l
	Badtemperatur	40–50°
	Stromdichte	1 A/dm ²
	Badspannung	0,3 V.

b) **Bäder auf Acetat- und Nitratgrundlage.** WATT bediente sich einer Lösung von essigsaurem Blei unter Zusatz freier Essigsäure; das Bad liefert schon nach kurzer Zeit bedeutende Mengen von Bleischwamm. Ein Bad, das starke Bleischichten herzustellen gestattet, ohne jedoch den Wünschen der Galvanotechnik nach einem Universalbad Rechnung zu tragen, stammt von L. GLASER³⁾. Er schied Blei aus sauren und neutralen Lösungen von Bleinitrat und Bleiacetat ab. Leider sind die Niederschläge nicht feinkörnig genug und stellen gleichsam ein Netz von Bleikristallen dar, welches das Grundmetall erst bei größeren Schichtstärken deckt. Er ging von dem WATTschen Bleibad aus:

Bleiacetat	5 g/l
Essigsäure	5 g/l.

aus welchem sich Blei in dünner Schicht abscheiden läßt. Durch Erhöhung des Bleigehaltes wird die Qualität der Niederschläge verbessert.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 38 (1920) S. 121/33.

²⁾ Vom 21. 2. 1934; Siemens & Halske A.-G., Berlin.

³⁾ Z. Elektrochem. 7 (1900/01) S. 365/9, S. 381/6.

Über die elektrolytische Abscheidung von glatten, festhaftenden Bleiniederschlägen aus Nitratbädern haben F. C. MATHERS und A. MCKINNEY¹⁾ berichtet. Bei der Elektrolyse von Bleinitratlösungen bilden sich meistens auf der Kathode lose Kristalle. Den Autoren ist es gelungen, mit Hilfe von Zusätzen aus folgendem Bade festhaftende Niederschläge zu erhalten:

Bleinitrat	10%
Essigsäure	2,5–5%
Rückstand von der Aloeextraktion	1%.

Der Rückstand wird vor der Zugabe in warmer Essigsäure aufgelöst. Man kann mit Stromdichten von 0,4 A/dm² arbeiten. Die Anwesenheit von freier Essigsäure im Bade ist nötig, um die Bildung basischer Salze zu verhindern. Zusätze von Salpetersäure beschleunigen die Verschlechterung des Bades. Es wurden noch eine Reihe anderer Zusätze ausprobiert, doch erreichte keiner die Wirkung des erwähnten Produktes. Extrakte aus Pappelholz sind in Acetatbädern sehr wirksam, versagen aber in Nitratbädern.

Weitere Arbeiten über die elektrolytische Abscheidung des Bleis aus salpetersauren Lösungen sind in der zusammenfassenden Darstellung von F. C. MATHERS²⁾ erwähnt.

c) **Verschiedene Bleibäder.** Die Abscheidung von Blei aus dithionsauren Bädern wurde von R. L. BATEMAN und F. C. MATHERS³⁾ beschrieben. Die Forscher erhielten einwandfreie Bleiniederschläge aus Bädern, welche

Bleidithionat	4,0 %
Freie Dithionsäure	2,0 %
Leim und β -Naphthol	0,005%

enthielten. Es wurde u. a. festgestellt, daß sich organische Hydroxyverbindungen, wie β -Naphthol, Kresol usw. zusammen mit Leim als Zusatzmittel gut eignen. Außerdem wurde noch folgendes festgestellt: 1. Durch das Arbeiten sinkt der Säuregehalt des Bades, während der Bleigehalt gleichzeitig ansteigt. 2. Die anodische und die kathodische Stromausbeute beträgt etwa 100%. Am günstigsten ist eine Stromdichte von 1 A/dm². Bei einem Elektrodenabstand von 4,4 cm wurde bei dieser Stromdichte eine Spannung von 0,3 V beobachtet.

Der hohe Preis der Dithionsäure gegenüber der Kieselflußsäure ist der einzige Umstand, welcher die Verwendung dieses Bades für Raffinationszwecke ausschließt. Versuche mit Tetrathionatbädern führten zu keinem Ergebnis.

Das A. P. 1895675⁴⁾ beschreibt die elektrolytische Abscheidung von Bleiniederschlägen aus dithionsauren Bleibädern.

Rezeptbeispiel:	Bleidithionat	5,0 %
	Freie Dithionsäure	2,0 %
	Kresol	0,8 %
	Gelatine	0,15%.

Ähnlich wie Zinn kann man auch Blei aus dem Schmelzfluß zur Abscheidung bringen, was durch den niedrigen Schmelzpunkt der Bleisalze und des Bleis selbst begünstigt wird. Bei dieser Abscheidung, welche in nahezu beliebiger Schichtstärke erfolgen kann, findet eine intensive Verbindung des Niederschlages mit dem Grundmetall statt, weshalb dieses Verfahren berufen ist, die Homogenverbleiung zu er-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 27 (1915) S. 131/40.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 161/5.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 283/91.

⁴⁾ Vom 31. I. 1933; F. C. MATHERS u. L. BATEMAN.

setzen oder die Verbleiung von Bändern, auf welchen das Auflagematerial besonders fest haften muß, durchzuführen. In solchen Schmelzflußbädern kann man sehr hohe Stromdichten anwenden und deshalb mit kleinen Behältern auskommen. Für die Verbleiung von Drähten und überall dort, wo mit der Verbleiung zugleich ein Verschluß von Nähten, Fugen usw. erfolgen soll, eignet sich die Schmelzelektrolyse zur Herstellung von Bleiüberzügen, welche, obwohl heute noch wenig im Gebrauch, die Vorzüge der elektrolytischen Verbleiung mit jener der Tauchverbleiung vereinigt. Es ist nur eine Sache der Entwicklung, daß auch schmelzflüssige Bäder für galvanische Zwecke in der Technik Eingang finden, wenn der Schmelzpunkt der Metallsalze, aus denen die Abscheidung erfolgen kann, dieses gestattet.

Das DRP. 651132¹⁾ beschreibt die elektrolytische Abscheidung von Blei aus einer Lösung von Bleisulfid in geschmolzenem Bleichlorid. Die Lösung enthält 3–5% Bleisulfid. Bei einer Temperatur von 550–600° arbeitet man mit 0,65 bis 0,81 A/dm².

4. Zusätze für Bleibäder.

Da man bei der elektrolytischen Verbleiung Anoden mit einer Reinheit von 99,9% verwendet, und da auch die Badsalze außer Blei kaum Fremdmetalle enthalten, sind metallische Verunreinigungen in elektrolytischen Bleiniederschlägen kaum anzutreffen. Hingegen wird man im Niederschlag sehr oft kleine Mengen der Zusatzstoffe, wie Gelatine, Melasse und andere Zuckerarten, Leim, Pepton, Pyrogallol, Resorcin, Hydrochinon, Phenole, Nelkenöl, Tannin usw., antreffen. Gelatine wird an der Kathode abgeschieden, weil sie ein positives Kolloid ist. Erhitzt man Bleiniederschläge aus solchen Bädern, so deutet ein brenzlicher Geruch in den meisten Fällen auf die Anwesenheit organischer Stoffe hin. Diese organischen Stoffe werden zwischen den Kristallen abgelagert und verhindern so die Bildung großer Kristallite. Der Gehalt an eingelagerten Stoffen dieser Art ist korrosionstechnisch von Vorteil, da die Wasserstoffüberspannung hierdurch erhöht wird. Bleiniederschläge, die unter Zusatz von Gelatine hergestellt wurden, sind etwas härter als bei Verwendung anderer Zusatzstoffe. Eine wesentliche Härtung jedoch, die für elektrolytische Bleiniederschläge sehr erwünscht wäre, läßt sich auch hierdurch nicht erzielen.

Auch nach H. SENN²⁾ verringern Zusätze von Gelatine und anderen Kolloiden die Größe der Kristalle, während die Wirkung der Kolloide an der Anode noch nicht bestimmt ist.

Nach F. C. MATHERS und O. R. OVERMAN³⁾ wirkt Nelkenöl bei manchen Bädern besser als irgendwelche Kolloide.

V. Die praktische Verbleiung.

1. Anwendungsgebiete.

Ausgedehnte Anwendung hat die elektrolytische Verbleiung überall dort gefunden, wo man Metalle gegen den Angriff von Schwefelsäure schützen muß; außerdem dient sie zum Überziehen kleiner Massenartikel für elektrotechnische Zwecke. Rohrschellen, Kontaktstücke, Kontakte, Schrauben und ähnliche Teile können in Glockenapparaten oder in Trommel- bzw. Schaukelapparaten sehr schön und gleichmäßig mit einer dichten Bleischicht elektrolytisch überzogen werden, ohne

¹⁾ Vom 17. 10. 1935, E. Prior. 5. 11. 1934; The National Smelting Co., London.

²⁾ Z. Elektrochem. 11 (1905) S. 233.

³⁾ Chemiker-Ztg. 37 (1913) S. 341/4; Trans. Amer. electrochem. Soc. 21 (1922) S. 313/30.

daß man ein Zusammenbacken der einzelnen Teile wie bei der Heißverbleiung befürchten mußte.

Man ist heute sogar in der Lage, 10 mm starke Verbleiungen auf elektrolytischem Wege herzustellen. In den meisten Fällen gelangen eiserne Werkstücke zur Verbleiung; nur selten wird Rotguß, Messing oder Kupfer verbleit.

Nach KURREIN ist die elektrolytische Verbleiung in Deutschland bei folgenden großen Objekten verwendet worden:

1. Das gesamte freiliegende eiserne Trägerwerk des Stettiner Bahnhofs in Berlin.
2. Die Eisenbahnbrücke über den Humboldthafen am Lehrter Bahnhof in Berlin.
3. Rauchschutzdecken eiserner Brücken über Gleisanlagen.
4. In einer Waschanlage für Rauchgase im Kraftwerk Klingenberg.
5. Bei einem Berliner Wasserwerk.

Auch im Bergbaubetrieb wurde zum Schutz der eisernen Konstruktionen von Förderschächten und Schachtleitungen die elektrolytische Verbleiung vorgeschlagen. Ferner werden elektrolytische Bleiniederschläge in der Kabelindustrie und in der Akkumulatorenindustrie für Verbindungslamellen und andere Zubehörteile verwendet. Auch die durch isolierende Öle hervorgerufene Korrosion des Kupfers kann man nach ORNSTEIN durch Bleiüberzüge verhüten. Für unterirdische Leitungen hingegen ist die Verbleiung nach F. W. HAY¹⁾ weniger gut geeignet als die Verzinkung.

Nach einem Vorschlag des Verfassers kann man Bleiniederschläge zur Verbesserung ihrer rostschützenden Eigenschaften anschließend noch verzinken, wobei sich mit der Zeit eine rotschützende Legierung der beiden Auflagemetalle bildet. Dieses Blei-Zink-Verfahren spielt besonders dort eine Rolle, wo Angriffe durch Seewasser in Frage kommen.

Nachfolgende Aufstellung gibt eine Zusammenfassung der zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten elektrolytischer Bleiniederschläge.

Bahnbau und Bahnbetrieb: 1. Brücken und Brückenteile, 2. Personenübergänge an Bahnhöfen, 3. Glasdachsprossen für Bahnhöfe, Werkstätten und Lokomotivenschuppen, 4. Stellwerke und Stellwerkteile, 5. Signalmasten, 6. Stahlschwellen, 7. Unterbauten von Eisenbahnwagen für Chemikalien Transporte, 8. Dachbedeckungen von Eisenbahnwagen, 9. Bolzen, Schrauben und andere Kleinteile.

Schifffahrt: 1. Rohre und Rohrleitungen für kaltes und warmes Seewasser, 2. Ventilatoren und Ventilatorteile, 3. Umrahmungen der Einlaßstellen für Waren auf Transportschiffen.

Chemische Industrie: 1. Behälter für schwefelsaure Flüssigkeiten, 2. Kocher für schwefelsaure Flüssigkeiten, 3. Behälter aller Art und Form für chemisch-technische Zwecke, 4. Apparaturen und Einzelteile für die chemische Industrie, 5. Rührwerke.

Landwirtschaft: 1. Eindeckungen von Stallungen mit verbleiten Well- oder Flachblechen, 2. Jauchehälter und Jauchetransportgeräte.

Automobilindustrie: 1. Benzintanks, 2. Innenbau von Lastwagen für ätzende Flüssigkeiten.

Rohrindustrie: 1. Rohre für technische Zwecke, 2. Rohre für Großwasserleitungen, 3. Rohre für Gasleitungen.

Drahtindustrie: Drähte aller Abmessungen für allgemeine und besondere Zwecke.

¹⁾ Metallurgist 11 (1937/8) S. 23.

Badeöfen und Badeeinrichtungen: 1. Innenschutz von Badeöfen, 2. Rohrleitungen, 3. Abzugsarmaturen für Gas und andere Brennstoffe.

Telegraphie und Telephonwesen: 1. Isolierkappen, Klöppel und andere Bestandteile, 2. Ösen und Klammern zum Verlegen von Bleikabeln.

Akkumulatoren: 1. Verbindungsteile, 2. Anschlußteile, 3. Klemmen.

Allgemeiner Transport und Aufbewahrung: 1. Behälter aller Art für den Transport von Ölen für technische Zwecke, Petroleum, Benzin, 2. Tankwagen, 3. Behälter für Tankstellen.

Gasindustrie: 1. Gasometerbau, 2. Flugaschenabscheider für Großkraftwerke, 3. Tauchgasmesser und Teile solcher Geräte.

Elektrische Industrie: Verbleites Bandeisen zur Herstellung von Peschelrohren zum Verlegen von Kabeln und sonstigen Stromleitungen. Möglichkeit des einseitigen Verbleiens ausnutzbar.

Zinkraffinationsanlagen: Schutz der Kathodenschienen.

Entstaubungs- und Entlüftungsvorrichtungen: 1. Zuführungs- und Ableitungsarmaturen und Leitungen, 2. Ventilationsapparatur, 3. Siebe, 4. Drahtgeflechte.

Färbereien: 1. Bottiche und Behälter, 2. Leitungen für Lösungen und Abwässer, 3. Schutz metallischer Teile in den einzelnen Räumen.

Sonstiger allgemeiner Schutz: 1. Federn als Dichtungsmaterial für Heißwasser- und Dampfheizungen, 2. An feuchten oder dampfzugänglichen Stellen befindliche Spiralfedern und andere Federn, 3. Werkzeuge, die beim Beizen in Schwefelsäure Verwendung finden, 4. Feuerlöschapparate.

2. Die optimalen Schichtstärken.

Die elektrolytische Verbleiung ermöglicht eine genauere Einhaltung der gewünschten Schichtstärke als jedes andere Verbleiungsverfahren. Wie bei anderen Metallüberzügen haben sich auch beim Verbleien gewisse Schichtstärken eingeführt, womit nicht gesagt ist, daß damit bereits das Optimum erreicht wurde. Grundsätzlich sollten Erzeuger und Verbraucher darauf hinwirken, mit möglichst wenig Blei auszukommen, doch wäre es falsch, gerade an der Schichtstärke zu sparen. In der chemischen Industrie hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß die stärkste Verbleiung gerade noch gut genug ist.

Die Reichsbahn schreibt für elektrolytische Bleiüberzüge eine Schichtstärke von 0,2–0,3 mm vor. Es gelangen hier hauptsächlich Glasdachsprossen, Lüftungskamine und Brückenteile zur Verbleiung. Bei Außenbauteilen chemischer Werke haben sich Schichtstärken von 0,3–0,5 mm bewährt. Zum Schutz von Konstruktionseisen in chemischen Fabriken werden Schichtstärken von 1–2 mm vorgesehen.

Nach einer Mitteilung H. KURREINS¹⁾ genügt bereits ein Bleiüberzug von 34 g/m² (3 μ), um der Ferrocyanprobe standzuhalten, während eine Auflage von 100 g/m² (10 μ) bereits als Korrosionsschutz gelten kann. Diese Zahlen beziehen sich zweifellos auf Laboratoriumsversuche.

Für die rauen Eisenteile der Praxis, wie Winkeleisen, U-Eisen, T-Eisen und Rundeisen ist eine Auflage von 100 g/m² kein Rostschutz, zumal da bei Transport und Montage mit einer beträchtlichen mechanischen Abnutzung zu rechnen ist. Für diesen Zweck wird man im allgemeinen eine Schichtstärke von 0,2–0,3 mm (2400–3500 g/m²) anwenden. Überzüge unter 0,1 mm Stärke bieten keine genügende Sicherheit. Es wäre auch falsch, an der Schichtstärke zu sparen, zumal ein erheb-

¹⁾ Z. VDI 76 (1932) S. 300.

licher Teil der Herstellungskosten auf die Vorbearbeitung entfällt. Man braucht also der Kosten wegen keine technischen Unsicherheiten in Kauf zu nehmen.

Für die Spritzverbleiung haben sich folgende Überzugsschichten eingeführt:

Für atmosphärischen Rostschutz	0,2 mm
„ Seewasserschutz	0,3–0,4 mm
„ verdünnte Schwefelsäure	nicht unter 2 mm.

Für technische Rechnungen sind die nachfolgenden Zahlen von Interesse:

1 dm ² Blei von 0,1 mm Stärke wiegt	11,4 g
100 g/dm ² besitzen eine Schichtstärke von	0,89 mm
1 Ah scheidet	3,865 mm Blei ab.
0,1 mm Blei/dm ² wird durch 3 Ah abgeschieden.	

3. Patente auf dem Gebiete der elektrolytischen Verbleiung.

Das DRP. 310176¹⁾ empfiehlt vor der elektrolytischen Verbleiung eine hauchdünne Vorverbleiung in Sud- oder Kontaktbädern.

Das DRP. 313258²⁾ empfiehlt zur Kontaktverbleiung von Eisen und Stahl Bäder, welche eine Sauerstoff leicht abgebende Verbindung wie Bleisuperoxyd als Depolarisator enthalten.

Das DRP. 362814 A. IMHAUSENS vom 29. 9. 1921 beschreibt die chemische Abscheidung von Bleiniederschlägen aus Tetraäthylblei.

Nach dem DRP. 637148 SCHLÖTTERS vom 21. 3. 1935 kann man die Oberfläche verbleiter Teile durch Vercadmung hinsichtlich des Anfassens ungiftig machen; zu berücksichtigen wäre hierbei, daß Cadmium auch giftig ist.

Das Schwz. P. 168739³⁾ schützt ein Verfahren zum Verbleien von metallischen Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem zu verbleienden Gegenstand auf elektrolytischem Wege zuerst eine Zwischenschicht aus einem anderen Metall als Blei aufgebracht wird, auf welche man nachher ebenfalls elektrolytisch die Bleischicht aufträgt. Die Zwischenschicht kann je nach den besonderen Umständen und dem Verwendungszweck der Gegenstände aus Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Kobalt, Chrom oder dergleichen bestehen.

Das E.P. 494503⁴⁾ beschreibt ein Verfahren, wonach der gegen Korrosion zu schützende Eisengegenstand erst phosphatisiert und dann verbleit wird.

Das A.P. 1608250⁵⁾ empfiehlt, Heißbleiniederschläge durch eine elektrolytische Nachverbleiung zu verstärken.

4. Bleianoden.

Als Anodenmaterial dient bei elektrolytischen Bleibädern reines, gewalztes Weichblei. Lösungsschwierigkeiten treten hierbei nur selten auf. Es ist zwecklos und schädlich, in Bleibädern Hartbleianoden zu verwenden, da das Antimon nicht in den Niederschlag eingeht und lediglich als Schlamm die Bäder verunreinigt.

Weichbleianoden gehen auch bei hoher anodischer Stromdichte ohne Schwierigkeit in Lösung und halten den Metallgehalt des Bades so gut wie konstant. Die Bleianoden werden meist mittels angenieteter Kupfer- oder Nickelstreifen in die Bäder gehängt; es ist deshalb nötig, darauf zu achten, daß diese Streifen nicht in die Lösung eintauchen. Da die heute vorwiegend gebrauchten sauren Bleibäder keine besondere Tiefenwirkung besitzen, muß man bei profilierten Teilen die Anoden

¹⁾ Vom 14. 9. 1917; MONTAG & LAUBE.

²⁾ Vom 20. 6. 1918; Berlin-Burger-Eisenwerk A.-G.

³⁾ Vom 1. 4. 1933; M. BRUNNER.

⁴⁾ Vom 25. 1. 1937; H. DAVIES.

⁵⁾ Vom 23. 11. 1926; J. SHOEMAKER.

der Form des Gegenstandes anpassen. In hohle Gegenstände wird man Innenanoden einführen, die am besten eine separate Stromzuführung und Stromregelung erhalten, damit bei gleichzeitiger Außen- und Innenverbleiung auf beiden Seiten ein gleich starker Niederschlag erhalten wird, sofern man nicht aus besonderen Gründen eine Ungleichheit der Schichtstärke wünscht.

5. Praktische Hinweise.

Vor der Verbleiung wird man das Grundmetall zweckmäßigerweise durch chemische oder mechanische Methoden, z. B. durch Beizen oder durch Sandstrahlmattieren, vorbehandeln. Bei der Anwendung von Beizen empfiehlt es sich, ohne Sparbeizzusätze zu arbeiten, da die auf den Metallflächen abgeschiedenen organischen Stoffe die Haftfestigkeit beeinträchtigen können. Die durch das Beizen verursachte Oberflächenvergrößerung wirkt vorteilhaft auf die Haftfestigkeit des Bleiüberzuges; hingegen führt Wasserstoffaufnahme beim Beizen fast immer zu einer Blasenbildung im Niederschlag.

Sehr wirksam hat sich eine kurze anodische Behandlung in starker Schwefelsäure erwiesen. Bei richtiger Anwendung dieses Verfahrens kann man auch millimeterstarke Bleiüberzüge festhaftend zur Abscheidung bringen. Grundsätzlich gilt, daß der Bleiüberzug um so fester haftet, je rauher die Oberfläche des Grundmetalls ist.

Der Nachteil des Elektrolytbleis liegt in seiner großen Weichheit. Trotzdem gelingt es infolge der schmierenden Wirkung des Bleis nicht, den Bleifilm durch Kratzen oder Schaben ohne weiteres zu durchbrechen. Gegen Abnutzung durch vom Wind mitgeführten Sand und Staub ist das weiche Blei weniger empfindlich als die härteren Legierungen. Man kann deshalb die elektrolytische Verbleiung auch dort benutzen, wo mechanische Beanspruchungen in Frage kommen, allerdings nicht in allen Fällen.

Mit der Gefahr von elektrolytischen Einschlüssen hat man bei der Verbleiung kaum zu rechnen, wenn die zu überziehende Fläche nicht Poren, Materialrisse oder oxydische Einschlüsse besitzt.

Die Glättung der Bleiniederschläge gelingt durch eine einfache Behandlung von Kleinteilen im Rollfaß mit Polierkugeln oder mit Sand; glatte Flächen, z. B. Bleche oder Bänder, kann man durch polierte Walzen glänzen; Drähte werden durch weiteres Ziehen auf Glanz gebracht. Auch das beim Zinn beschriebene Anschmelzverfahren ist für elektrolytische Bleiniederschläge anwendbar. Wünscht man auf großen Warenteilen ein glänzendes Aussehen der Verbleiung, so kann man mit Hilfe rotierender Kratzbürsten aus dünnem Stahldraht leicht einen gewissen Glanz auf der Oberfläche erzielen.

Bleiniederschläge können auch mit einer Reibelegtrode abgeschieden werden¹⁾.

6. Fehler, die beim Verbleien auftreten können.

Der am häufigsten auftretende Fehler ist die Blasenbildung. Bei keinem anderen elektrolytischen Metallüberzug rächt sich die Vernachlässigung des im Eisen enthaltenen Wasserstoffs so ausgesprochen wie bei der elektrolytischen Verbleiung; der Wasserstoff wird meist beim Beizen oder beim elektrolytischen Entfetten aufgenommen.

Als Gegenmittel bleibt nur die Möglichkeit, die Aufnahme von Wasserstoff zu erschweren oder zu verhindern. BREUNING²⁾, welcher sich mit der Erscheinung

¹⁾ N. P. FEDOTIEFF, B. P. ARTAMONOFF u. N. J. RASMEROVA: J. Electrodepositors' techn. Soc. 13 (1937) Nr. 11. — ²⁾ Z. Metallkde. 14 (1922) S. 210/1.

der Blasenbildung beim elektrolytischen Verbleien beschäftigt hat, empfiehlt vor der Verbleiung von Eisen eine dünne Kupferschicht aus einem cyanidischen Bade aufzutragen. Dieser Notbehelf ist nur dann wirksam, wenn die Verkupferung sorgfältig ausgeführt wird. Sicherer, aber auch teurer ist es, eine Nickelschicht von 15–20 μ Stärke auf das Grundmetall zu legen und dann erst zu verbleien. Da elektrolytische Zinnniederschläge aus alkalischen Bädern auf Eisen gut haften, kann auch ein Zinnüberzug als Zwischenschicht dienen.

Zwischenverbleiung auf feuerflüssigem Wege vor der elektrolytischen Verbleiung empfehlen das A. P. 1608250¹⁾ und das DRP. 327218²⁾. Am sichersten ist es, die Vorbehandlung des Grundmetalls so durchzuführen, daß gar kein Wasserstoff aufgenommen werden kann, indem man z. B. im Sandstrahlgebläse entzundert und entfettet.

Die Tatsache, daß ein Bleiniederschlag blasenfrei ist, sagt noch nichts über die Haftfestigkeit des Überzuges aus. Auch auf sandstrahlmattierte Flächen ist die Haftfestigkeit mäßig, wenn das Grundmetall nicht in geeigneter Weise vorbehandelt wird. So werden z. B. Isolierrohre für elektrische Leitungen auch heute noch fast ausschließlich auf heißem Wege durch Eintauchen der Stahlbänder in geschmolzenes Blei verbleit.

Die Streufähigkeit saurer Bleibäder ist weniger gut als jene saurer Kupferbäder und natürlich sehr viel schlechter als die Streufähigkeit alkalischer Elektrolyte. Je höher der Säuregehalt und je geringer der Metallgehalt ist, desto besser streut das Bad. Auch durch geeignete Badzusätze kann man die Streufähigkeit etwas verbessern, doch wird man im allgemeinen zur Erzielung gleichförmiger Niederschläge auf profilierten Teilen Hilfsanoden verwenden müssen. Zweckmäßigerweise wird man für die Hilfsanoden einen zweiten Stromkreis mit regelbarem Widerstand vorsehen. In Ausnahmefällen wird man sich auch bipolarer Hilfsanoden bedienen können, welche bei richtiger Anordnung auf der einen Seite als Kathode, auf der anderen als Anode arbeiten.

Die für Bleibäder an sich vorteilhafte Badbewegung darf nicht durch Einblasen von Luft erfolgen, weil der Luftsauerstoff das Blei zur vierwertigen Stufe oxydiert, wodurch sich schwammige Niederschläge bilden können.

In Bleibädern wird meistens mit Temperaturen von 20–35° gearbeitet. Eisen soll man in kieselflußsauren Bädern auch direkt verbleien können, wenn man es vorher in eine Gelatinelösung taucht. Kupfer, Messing und Tombak sind schwieriger zu verbleien als Eisen, besonders wenn Hohlräume oder größere Vertiefungen in den Gegenständen vorkommen. Die Überspannung des Bleis an Kupfer ist in saurer Lösung bedeutend; man tut daher gut, solche Gegenstände vorher schwach zu verzinnen oder zu vernickeln und dann erst zu verbleien. Bei der direkten Verbleiung von Kupfer und seinen Legierungen muß stets mit höheren Stromdichten gedeckt werden; andernfalls würde der Niederschlag leicht netzartig ausfallen, was man an dem Durchschimmern des roten Kupfers bei kurzer Verbleiung beobachten kann. Das Verbleien von Aluminium, welches insbesondere für die Akkumulatorenfertigung und für die Kontaktschienen bei der Zinkraffination an Stelle von Kupfer verwendet wird, gelingt in einwandfreier Weise nur über eine Zwischenvernicklung³⁾.

Wichtig ist bei der Kontrolle elektrolytischer Bleibäder die Überwachung des Säuregehaltes. In allen sauren Bädern hat sich ein Überschuß von Säure als günstig erwiesen, da er die Leitfähigkeit erhöht und die Bleiionenkonzentration vermindert.

¹⁾ Vom 23. 11. 1926; R. J. SHOEMAKER.

²⁾ Vom 13. 11. 1918; Berlin-Burger-Eisenwerk A.-G.

³⁾ O. SCARPA: Alluminio 5 (1936) S. 1/5; nach Aluminium 18 (1936) S. 367/8.

Fehlertabelle.

Mögliche Fehler	Ihre Ursache	Ihre Beseitigung
1. Der Niederschlag fällt grobkristallin oder spießig aus,	a) weil das Bad zu wenig Zusatzkolloid enthält; b) weil die Stromdichte zu hoch ist;	a) man setze etwas Zusatzkolloid zu. b) man senke die Stromdichte.
2. Der Niederschlag fällt in metallreichen Bleibädern grobkörnig aus,	weil die Stromdichte zu niedrig ist;	man erhöhe die Stromdichte.
3. Der Niederschlag fällt an den Rändern der Werkstücke knollig aus,	weil sich die Stromlinien auf die Ränder konzentrieren;	man lege Stromblenden um das Werkstück.
4. Der Niederschlag haftet schlecht,	weil das Grundmetall mit Wasserstoff beladen ist oder nicht richtig vorbehandelt wurde;	man lege eine kurze Verzinnung im heißen alkalischen Bad zwischen Grundmetall und Niederschlag. man behandle das Grundmetall in starker Schwefelsäure anodisch vor.
5. Der Niederschlag bildet Blasen,	a) weil das Grundmetall durch Beizen oder elektrolytische Entfettung mit Wasserstoff beladen wurde; b) weil das Bad selbst Wasserstoff abscheidet;	a) man vermeide das Beizen oder die elektrolytische Entfettung und reinige das Grundmetall durch Sandstrahlen. b) man lege zwischen Grundmetall und Niederschlag eine Zwischenschicht aus Zinn, Kupfer oder Nickel. man erhöhe den Metallgehalt und senke die Stromdichte.
6. Das Bad streut schlecht,	a) weil es zu wenig Säure oder zu viel Metall enthält; b) weil es zu wenig Zusatzkolloid enthält;	a) man senke den Metallgehalt durch Verdünnung des Bades und setze Säure zu. b) man gebe Zusatzkolloide zu.

VI. Bleilegierungen.

Die elektrolytische Abscheidung von Silber-Blei-Legierungen wurde von C. L. FAUST und B. THOMAS¹⁾ beschrieben. Silber-Blei-Legierungen mit 3–4% Blei stellen ein ausgezeichnetes Lagermetall dar. Bisher war es schwierig, diese Legierung am Stahlager fest anzubringen; die elektrolytische Abscheidung weist einen Weg zum festhaftenden Auftragen dieser Legierung. Es wird folgende Badzusammensetzung empfohlen:

Kaliumtartrat	47 g/l
Kaliumcyanid	22 g/l
Cyansilber	30 g/l
Ätzkali	0,5 g/l
Basisches Bleiacetat	4 g/l.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 75 (1939) S. 185/99.

Bei 1,6 A/dm² und 26° enthält die Legierung 3,2% Blei; bei 0,76 A/dm² und 23° enthält sie 3,3% Blei.

Die Niederschläge sind glatt, dicht und genügend duktil; sie besitzen eine Vickershärte von 126 kg/mm². Durch Wärmebehandlung kann diese Härte gesenkt werden. Die anodische und kathodische Stromausbeute ist fast gleich. Anoden, welche 96,2% Silber und 3,8% Blei enthalten, lösen sich ausgezeichnet bei Stromdichten von 0,54–1,1 A/dm². Auch auf profilierten Teilen erhält man infolge der guten Streufähigkeit des Bades gleichförmige Niederschläge.

10. Silber.

I. Allgemeines.

Silber ist ein „Edelmetall“ und verdankt seine Beliebtheit für die Herstellung von Schmuckwaren, dekorativen Schalen und Kunstgegenständen zweifellos zu einem guten Teil seinem Seltenheitswert. Daneben haben seine Farbe, das helle Weiß, und sein, abgesehen von der geringen Anlaufbeständigkeit, außerordentlich hoher Korrosionswiderstand zu seiner Verbreitung in den verschiedensten Industriezweigen beigetragen. Besonders seine Unempfindlichkeit gegen chemische Angriffe hat in den vergangenen Jahren zu verstärkter Anwendung in der chemischen Industrie, speziell im Apparatebau, geführt, worüber im dritten Teil des Buches eingehender zu sprechen sein wird.

Das Versilbern ist das praktisch zuerst im großen ausgeführte galvanotechnische Verfahren. Schon seit 1840 ist es in der Chinasilberwarenindustrie, d. h. bei der Versilberung von Neusilber in Gebrauch. Diesen langen Erfahrungen verdankt die Versilberungsindustrie heute ihren hohen Grad der Vollkommenheit. Viele Teile, welche früher ausschließlich aus massivem Silber hergestellt wurden, Kunstgegenstände, Eßbestecke, Tafelgeräte u. ä., werden heute aus anderen Metallen gefertigt und mit einer entsprechenden Silberauflage versehen. Hierdurch werden Aussehen und Eigenschaften des Silbers erhalten, daneben aber der Preis gegenüber dem teuren Massivsilber gesenkt und die Verbreitung derartiger Gegenstände auch in weniger bemittelten Kreisen begünstigt.

Die geringe chemische Angreifbarkeit des Silbers hat dessen Verwendung in der Besteck- und Tischgeräte-Industrie erst ermöglicht. Ein Nachteil der Speischüsseln und -platten aus Silber oder versilbertem Metall ist die hohe Wärmeleitfähigkeit, die ein zu rasches Erkalten der Speisen zur Folge hat.

Die warme Silberfarbe hat sich in der Geschmacksrichtung der Verbraucher so festgesetzt, daß es dem gleichfalls sehr beständigen Chrom mit seinem bläulichen „kalten“ Farbton schwer ist, in der Besteckindustrie Eingang zu finden.

Neben den bereits erwähnten Verwendungsarten bedient man sich des hohen Reflexionsvermögens des Silbers zur Herstellung von Scheinwerfern und anderen Reflektoren sowie von Spiegeln.

Kupfer, Messing, Bronze, Neusilber und alle anderen kupfer- und nickelhaltigen Legierungen lassen sich, besonders nach vorhergehender Verquickung, direkt versilbern. Zink, Eisen, Stahl und Nickel werden dagegen meist vorvermessingt oder vorverkupfert. Es gibt jedoch auch Verfahren, um auf diese Metalle ohne Zwischenschicht den Silberüberzug direkt aufzubringen. Zinn, Blei und Britannia metall werden heute fast durchweg direkt versilbert, wozu spezielle Bäder und die Beobachtung besonderer Feinheiten notwendig sind, die eine gewisse Übung der damit beschäftigten Personen voraussetzt. Es ist aus Sicherheitsgründen deshalb

zum Teil noch üblich, die genannten Metalle vorzuvermessen. Um beim Durchscheuern des Silberniederschlags den Farbunterschied nicht so kraß hervortreten zu lassen, wird im allgemeinen Messing dem Kupfer als Zwischenschicht vorgezogen.

Silber ist außerordentlich duktil und wird in seiner Dehnbarkeit nur noch vom Gold übertroffen. Es läßt sich zu dünnsten Blättchen (Blattsilber) ausschlagen und zu dünnsten Drähten ausziehen. Die Versilberung wird daher auch zur Veredlung kupferner Gespinstdrähte verwendet, indem man starke Kupferdrähte von 0,1–1,0 mm Durchmesser versilbert und zu feinsten Gespinstdrähten auszieht, wobei sich der Silberüberzug, ohne zu reißen, mitziehen läßt und dabei Hochglanz annimmt.

II. Vorbehandlung und Verquicken.

Die mechanische Vorbehandlung richtet sich nach dem jeweiligen Zweck der Versilberung. Material, welches nachträglich auf Hochglanz gebracht werden soll, wird man auch vorher polieren, während für besondere Matteffekte das Grundmaterial gekratzt oder gebürstet und der darauf aufgetragene dünne Silberniederschlag nicht weiter mechanisch nachbehandelt wird.

Um einen Angriff auf die hochglanzpolierte Oberfläche zu vermeiden, ist es ratsam, die Entfettung in Spezialbädern vorzunehmen, wie sie für diesen Zweck von den einschlägigen Firmen vertrieben werden.

Bringt man Gegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen (Messing, Bronze, Neusilber) direkt ins Silberbad, so neigen sie dazu, bei geeigneter Zusammensetzung des Bades das Silber aus diesem auszufällen, sie überziehen sich also mit einem hauchdünnen Silberniederschlag. Da dieser nicht fest haftet, ist er für weitere galvanische Verstärkung nicht geeignet. Sein Auftreten muß deshalb verhindert werden.

Hierfür empfiehlt F. C. MESLE¹⁾ eine Vorversilberung in einem Bade mit so wenig Silber, daß keine Abscheidung auf chemischem Wege stattfindet.

In der Praxis eingeführt ist statt dessen das unter dem Namen „Verquicken“ bekannte Überziehen der Teile mit Quecksilber, welches auf chemischem Wege vorgenommen wird. Der Niederschlag ist auch nur hauchdünn, haftet aber sehr gut auf dem Grundmetall und hält den darauf aufgebrauchten Silberniederschlag ebenfalls fest, da das Quecksilber mit Silber und Gold, aber auch mit Kupfer und dessen Legierungen eine Verbindung eingeht, ein Amalgam bildet. Es ist also nur möglich, die Verquicken anzuwenden, wenn die genannten Metalle vorliegen. Eisen und Nickel lassen sich nicht oder nur schwer amalgamieren.

Das entstehende Amalgam verändert die mechanischen Eigenschaften der Warenoberfläche, es macht das Grundmaterial brüchig. Bei Messing tritt diese als Reckspannung bezeichnete Erscheinung auch ohne Amalgamierung häufig auf. Sie rührt daher, daß das Messing bei der Kaltbearbeitung Spannungen in sich ansammelt, die später, mitunter lange Zeit nach erfolgter Galvanisierung, ohne ersichtlichen äußeren Grund zur Reißbildung und Zerstörung des Gegenstandes führen können. Ihre tiefere Ursache haben diese Reck- und Kerbspannungen in bei der spanlosen Verformung auftretenden Gefügeveränderungen. Sie sind dabei von der Legierung des Messings abhängig. Geringfügige Unebenheiten in der Oberfläche, wie Schleif- und Polierrisse, in denen zurückgebliebene Schleifmittelreste die Spannung keilartig unterstützen können, begünstigen die Zerstörung des Materials. Es ergeben sich deshalb neben der Auswahl des geeigneten Materials für die Bearbeitung folgende Richtlinien:

¹⁾ Métal Ind., Lond. 50 (1937) S. 367/70.

1. Kalt verformte Messingteile zum Spannungsausgleich zwischenglühen.
2. Feinste Oberflächenbearbeitung bis zur Entfernung jeglicher Schleifrisse oder Spuren der Kaltbearbeitung, damit verbunden Verhindern des Zurückbleibens von Polier- oder Waschmittelresten in der Oberfläche.

Bei verquickten Messingteilen tritt die Auslösung der Spannungen, d. h. die Zerstörung des Werkstückes, sehr schnell ein, so daß das Verquicken einzelner Stichproben zu einer Kontrollmöglichkeit für die Fabrikation geworden ist.

Die Verquickung muß für die nachfolgende Versilberung auf der Oberfläche gleichmäßig und hochglänzend ausfallen, andernfalls ist die Entfettung nicht gründlich genug durchgeführt worden. Bei mangelhafter Vorreinigung zeigt die verquickte Oberfläche fleckige Stellen und muß durch Abrauchen über Holzkohlenfeuer oder einer Spiritusflamme vom Quecksilber befreit und von neuem entfettet werden. Einwandfrei verquickte Teile werden unter reinem Wasser gründlich gebürstet, abgespült und sofort versilbert.

Eine cyanalische Quickbeize besteht im einfachsten Falle aus

Cyanquecksilberkalium	5–10 g/l
Cyankalium	10–20 g/l.

Das Verquicken geschieht durch sekundenlanges Eintauchen und Schwenken in dieser Lösung.

Sehr gefährlich sind die sogenannten „Quickflecke“, die durch Unachtsamkeit auf Metallgegenstände geraten; sie verursachen viel Verdruß und können nur durch Abrauchen (wie oben erklärt) entfernt werden. Verquickte Gegenstände dürfen daher nicht auf Tische gelegt werden, wo andere Ware hingelegt wird, und dürfen mit anderen Metallgegenständen nicht in Berührung kommen.

Die Quicklösung ist von allen anderen Lösungen, auch von Beizen und Gelbbrennen, fernzuhalten, denn diese sind verdorben und nicht mehr brauchbar, wenn auch nur eine kleine Menge Quecksilberlösung hineingerät.

Auf Nickellegierungen haftet der Silberniederschlag um so schwerer, je nickelreicher die Legierung ist. Durch vorheriges Verquicken wird die Haftfestigkeit verbessert, und die Teile lassen sich bis zu einem gewissen Nickelgehalt einwandfrei versilbern. Wird dieser jedoch zu hoch, so geht der Silberniederschlag beim Kratzen oder Polieren ab. In diesem Falle wird in einer sauren Quickbeize verquickt oder man verkupfert oder vermessingt vor der Versilberung.

Auf die direkte Versilberung derartiger hochnickelhaltiger Legierungen erhielt die Société Anonyme Le Ferro-Nickel das DRP. 107248 vom 22. 2. 1899, nach welchem angeblich auf Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen zwecks späterer Versilberung zunächst ein Natrium- oder Kalium-Amalgam abgeschieden wird. Die in der Patentschrift angegebene Lösung enthält

Chlorsilber	1 g/l
Quecksilberoxyd	1 g/l
Cyankalium	3,5 g/l
Kaliumnitrat	4 g/l
Ätzkali	3 g/l.

Aus diesem Bade wird ein Silberamalgam auf den Teilen niedergeschlagen. Der gleiche Effekt wird naturgemäß durch Verwendung einer sauren Quickbeize erreicht, die von der gleichen Gesellschaft bald darauf vorgeschlagen wurde. Diese besteht aus

Wasser	1 l
Salzsäure, konz.	550 g
Kochsalz	155 g
Soda, calc.	80 g
Quecksilberchlorid	100 g.

Diese saure Quickbeize überzieht die Eisen- oder Nickellegierungen ohne Schwierigkeiten mit Quecksilber und ermöglicht eine anschließende Versilberung.

Die bekannte salzsaure Quickbeize, bestehend aus

Wasser	1 l
Salzsäure	120 g
Quecksilberchlorid	100 g,

erfüllt denselben Zweck und kann für derartige Legierungen ebensogut angewendet werden, ohne dieses Patent zu berühren. Eine andere saure Quickbeize für nickelhaltige Legierungen, die sich in der gewöhnlichen cyankalischen Quickbeize infolge des hohen Nickelgehaltes nicht mehr verquicken lassen, wird mit Salpetersäure angesetzt, welche den Angriff auf das Nickel einleitet und dann die Wechselwirkung mit dem Quecksilber auslöst. Diese salpetersaure Quickbeize besteht aus

Wasser	1 l
Quecksilbersulfat	100 g
Salpetersäure, konz.	160 cm ³ .

An Stelle des Quecksilbersulfates kann natürlich auch das gleiche Quantum salpetersaures Quecksilber benutzt werden. Die Beize wird dann nur mit so viel Salpetersäure versetzt, bis die Lösung wieder klar geworden ist, die durch Auflösen des Quecksilbernitrats milchig erschien. Diese salpetersaure Quickbeize wird auch für Britanniawaren viel verwendet, ebenso wird Alpaka damit vor der Versilberung verquickt, wenn es mehr als 18% Nickel enthält. Nach dem Verquicken werden die Gegenstände nochmals auf der Kratzmaschine durchgekratzt, neuerdings entfettet und nach gutem Spülen ins Silberbad gebracht.

III. Silberbäder.

1. Allgemeines.

Bei Betrachten der Entwicklung der Versilberung tauchen viele bekannte Namen auf, die alle zu erwähnen hier nicht der Raum ist. Über die außerordentlich zahlreichen und interessanten Arbeiten, die bereits Ende des vorigen Jahrhunderts durchgeführt wurden, berichtet F. C. FRARY¹⁾.

Hinsichtlich der Güte der Niederschläge und der Betriebssicherheit übertreffen die cyanidischen Elektrolyte alle anderen bisher vorgeschlagenen Silberbäder. Sie sind seit Jahrzehnten für alle Verwendungszwecke in Gebrauch und haben sich in den verschiedensten Zweigen der Versilberungsindustrie einen Platz erobert, von dem sie nur sehr schwer zu vertreiben sein dürften. Die ausgezeichnete Streufähigkeit ermöglicht es, mit verhältnismäßig kleinen Anodenflächen zu arbeiten; ohne daß die Gleichmäßigkeit der Niederschläge auch auf profilierten Teilen leidet.

Bei der Abscheidung des edlen Silbers kommt eine Wasserstoffentwicklung unter Voraussetzung normaler Stromdichten nicht in Frage. Bemerkenswert ist hierbei, daß ein Überschuß von freiem Cyanid auf die Stromausbeute der Silberabscheidung einen wesentlich geringeren Einfluß ausübt, als dies z. B. beim Kupfer der Fall ist.

Eine Abscheidung von Wasserstoff kann nur bei Anwendung höherer Stromdichten, z. B. von 2 A/dm², eintreten, wenn nicht gleichzeitig die Temperatur entsprechend erhöht wird. Es ist ohne weiteres möglich, in bewegten, silberreichen Lösungen oder mit bewegter Kathode bei 40–50° Stromdichten bis zu 8 A/dm² anzuwenden, ohne daß eine merkbare Wasserstoffentwicklung stattfindet.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 62/97.

2. Chlorsilber oder Cyansilber?

Will man sich über den Einfluß der einzelnen Bestandteile des Silberbades klar werden, so stößt man zunächst auf einen alten Streit, der die Versilberer in zwei Parteien gespalten hat. Gemeint ist die Frage, ob ein Silberbad besser mit Cyansilber oder mit Chlorsilber angesetzt werden soll. Trotzdem von den Lieferfirmen dem Verbraucher heute das Ansetzen eines Silberbades durch Lieferung fertig präparierter Salze sehr leicht gemacht wird, finden sich besonders unter den alten Praktikern noch viele, die nur mit selbst zusammengesetzten Bädern arbeiten. Um derentwillen soll der erwähnte Streitfall behandelt werden.

Für die Verwendung von Cyansilber spricht der Umstand, daß eine derartige Lösung rein ist, also keine fremdionigen Salze enthält, die sich, wie im Falle des Chlorsilbers das Kaliumchlorid, im Laufe der Zeit anreichern und damit zu Störungen im Bade Anlaß geben können. Demgegenüber wird von den Anhängern des Chlorsilberbades behauptet, die in chloridhaltigen Lösungen erzeugten Niederschläge seien besser, und Störungen seien auch in jahrelangem Betrieb nicht festzustellen.

Das Bestehen der Gefahr des Anreicherns von Fremdsalzen muß anerkannt werden, und es liegt keinerlei Veranlassung vor, daß ein Chlorsilberbad bessere Niederschläge ergeben soll als ein Cyansilberbad. Das Chlorsilberbad hat aber einen anderen Vorteil, nämlich den des geringeren spezifischen Widerstandes ($1,65$ gegenüber $2,88 \Omega \cdot \text{dm}$), bzw. der höheren Leitfähigkeit infolge des als Leitsalz wirkenden Kaliumchlorids.

Die beste Lösung scheint demnach der Mittelweg zu sein. Wegen der geringeren benötigten Badspannung setzt man ein Bad mit Chlorsilber an. Um eine Anreicherung des Kaliumchlorids zu vermeiden, verstärkt man es mit Cyansilber bzw. Cyansilberkalium oder Silberdoppelsalz.

Die einfachste Art, ein Bad zu bereiten, ist jedoch, wie bereits erwähnt, die, ein fertig präpariertes Salz in der nötigen Menge reinen Wassers aufzulösen. Hierbei wird eine wasserklare Lösung erhalten, was bei selbstzusammengesetzten Bädern wegen der in den Salzen enthaltenen Verunreinigungen niemals der Fall ist. Die Gleichmäßigkeit des LPW-Silberdoppelsalzes z. B. (mit stets 30% Feinsilbergehalt) ermöglicht eine genaue Einstellung und Verstärkung der Bäder auf eine bestimmte Konzentration. Der Vorteil der geringeren Badspannung von Chlorsilberbädern fällt bei derartigen Bädern nicht sehr ins Gewicht, da die präparierten Salze durch geeignete Zusätze ebenfalls eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als normale, aus Cyansilber angesetzte Bäder.

3. Metallgehalt.

Der Metallgehalt der Silberbäder richtet sich nach ihrem Verwendungszweck. Für eine leichte Versilberung sind 10 g/l Silber ausreichend, während man für Schwer- und Gewichtsversilberung einen Elektrolyten mit 25 g/l Silber verwendet. Schnellversilberungs- und Wanderbäder enthalten bis zu 35 g/l . Im folgenden ist eine Gegenüberstellung verschieden hergestellter Bäder gegeben, die außer den angeführten Bestandteilen keine weiteren Beimischungen enthalten.

Am einfachsten herzustellen im Sinne der obigen Ausführungen sind die Bäder 1 und 3. Man löst 35 bzw. 85 g LPW-Silberdoppelsalz in reinem Wasser und füllt auf 1 Liter auf. Die Metallkonzentration dieser Bäder beträgt dann 10 bzw. 25 g/l Silber.

Über den Unterschied zwischen Bädern aus Chlorsilber und Cyansilber ist bereits gesprochen worden. Aus der weiter unten folgenden Aufstellung sind die

entsprechenden Zahlenwerte zu ersehen. Beide Bäder sind gut brauchbar, wenn aus reinen, im Handel befindlichen Präparaten hergestellt. Oft jedoch werden die Salze selbst präpariert und in nicht genügend ausgewaschenem Zustand zum Ansetzen der Bäder verwendet; dadurch geraten salpetersaure Salze aus dem Silbernitrat in die Bäder und rufen dort streifige oder körnige Niederschläge hervor. Um derartige Fehler zu verhindern, sind weiter unten die Darstellungsmethoden dieser Salze eingehend geschildert.

Ein Schwerversilberungsbad aus Chlorsilber (Bad 4 der Tabelle) mit einem Metallgehalt von 25 g/l wird bereitet aus:

Chlorsilber, trocken 33 g/l
Cyankalium 42 g/l.

Das entsprechende Bad für eine normale, solide Versilberung (Bad 2) setzt sich zusammen aus

Chlorsilber, trocken 13,2 g/l, entspr. 10 g/l Silber
Cyankalium 20 g/l.

Dagegen schlägt ROSELEUR für die Starkversilberung ein Cyansilberbad (Bad 5) folgender Zusammensetzung vor:

Cyansilber 31 g/l, entspr. 25 g/l Silber
Cyankalium 27 g/l.

Die Badkonstanten dieser fünf Bäder sind folgende:

Bad Nr.	1	2	3	4	5
Badspannung ($l = 15$ cm) . . . V	1,4	1,5	0,8	0,9	1,3
Änderung für je 5 cm Änderung von l V	0,46	0,50	0,21	0,25	0,43
Stromdichte A/dm ²	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Badtemperatur °C	15–20	15–20	15–20	15–20	15–20
Badschwere °Bé	2,5	2,5	6,0	6,0	4,75
Spez. Badwiderstand Ω · dm	3,15	3,5	1,38	1,65	2,88
Temperaturkoeffizient	—	0,035	—	0,019	0,0267
Stromausbeute %	99	99	99	99	99
Niederschlagsstärke mm/h	—	0,0114	—	0,0114	0,0114

Die angegebene Badspannung gilt für den Fall, daß die Anodenfläche gleich der Kathodenfläche ist. Wird aus Sparsamkeitsgründen eine kleinere Anode verwendet, so muß zum Erreichen der notwendigen Stromdichte eine höhere Spannung angewendet werden. Um bei kleinen Anodenflächen eine gleichmäßige Verteilung des Niederschlages zu erhalten, vergrößert man die Elektrodenentfernung und hat dabei die in der Tabelle genannten Spannungserhöhungen zu berücksichtigen.

4. Darstellung des Silbernitrats, Cyansilbers und Chlorsilbers.

Da eine allgemeine Abhandlung über die Darstellung sämtlicher einzelner Badbestandteile den Rahmen dieses Buches überschreiten würde, ist die entsprechende Vorschrift für die Grundsätze der Silberbäder hier eingefügt.

Zur Herstellung des Silbernitrats übergießt man unter einem gut ziehenden Abzug das Feinsilber (keine Silbermünzen!) in einer Porzellanschale mit der doppelten Gewichtsmenge chemisch reiner Salpetersäure und erwärmt langsam unter dauerndem Umrühren mit einem Glasstab. Das Silber löst sich unter Entwicklung brauner Dämpfe, Stickoxyde, welche stark giftig sind und keinesfalls eingeatmet werden dürfen. Man erhält eine Silbernitratlösung, je nach Reinheit des Silbers

mehr oder weniger grünlich gefärbt, die man entweder eindampfen oder weiterverarbeiten kann.

Um Silbernitrat zu erhalten, dampft man die Lösung zur Trockne ein, erhitzt unter Umrühren weiter bis zum Schmelzen und verteilt die Schmelze durch Schwenken an den Wänden der Schale. Bei Verwendung von reinem Feinsilber muß die erstarrte Schmelze weiß sein; ist sie schwarz, war das Silber kupferhaltig, sieht sie dagegen braun oder rot aus, so enthielt es Eisen. In diesen Fällen löst man die Schmelze mit der etwa zehnfachen Menge destillierten Wassers wieder auf, filtriert und dampft unter Zusatz von etwas chemisch reiner Salpetersäure wiederum zur Trockne. Dies wird wiederholt, bis man rein weißes Silbernitrat erhält.

Das salpetersaure Silber ist in guter Qualität käuflich erhältlich. Die beschriebene umständliche Darstellung wird sich deshalb im allgemeinen kaum lohnen. Bei dieser Gelegenheit sei darauf aufmerksam gemacht, daß das Silbernitrat, wie es im gewöhnlichen Drogenhandel vorkommt, sehr verschieden ist, es enthält für medizinischen Gebrauch oft mehr oder weniger Salpeter beigemischt. Es kommt ferner in Kristallen vor, z. B. für photographische Zwecke, und enthält dann sehr oft freie Säure, auch wird es in grauen Stangen verkauft, reduziertes Silber enthaltend. Für galvanische Zwecke muß es ganz rein und neutral sein, am besten geschmolzen und im Bruch rein weiß. Von seiner Reinheit kann man sich leicht selbst überzeugen, wenn man einige Gramm in der zehnfachen Menge destillierten Wassers kalt auflöst und unter Umrühren solange chemisch reine Salzsäure zugießt, bis sich ein Niederschlag bildet, von welchem man abfiltriert. Die durchlaufende klare Flüssigkeit darf beim Eindampfen keinerlei Rückstand hinterlassen.

Cyansilber pflegte man früher aus der Silbernitratlösung mit Blausäure zu fällen. Diese ist aber sehr schwierig in einer praktisch brauchbaren Konzentration darzustellen, hält sich nicht lange und ist sehr teuer; dies und die hohe Gefährlichkeit dieses starken Giftes schließen die Blausäure von der Verwendung aus. Nach der folgenden Vorschrift kann das Cyansilber auf eine weniger gefährliche und billigere Weise dargestellt werden:

Das aus 25 g Feinsilber bereitete Silbernitrat wird in 100 cm³ destillierten Wassers gelöst und unter Umrühren eine Lösung von 15 g reinem Cyankalium 100 proz. in $\frac{1}{4}$ Liter destillierten Wassers zugesetzt. Dabei bildet sich ein weißer, käsiger Niederschlag, das Cyansilber. Die darüberstehende klare Flüssigkeit muß schwach alkalisch reagieren (rotes Lackmuspapier muß schwach blau werden); sollte dies nicht der Fall sein, so ist das ein Zeichen, daß das verwandte Cyankalium im Gehalt schon zurückgegangen war; man muß also noch mehr Cyankaliumlösung unter beständigem Umrühren zusetzen, bis die alkalische Reaktion eintritt. Nun fügt man chemisch reine Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit sauer reagiert (blaues Lackmuspapier rötet). Da sich hierbei etwas Blausäure entwickelt, ist diese Arbeit unter einem gutziehenden Abzug oder im Freien vorzunehmen. Nach dem Zusetzen der Salpetersäure rührt man solange um, bis die über dem Cyansilber stehende Flüssigkeit wasserhell erscheint. Diese ist wertlos, da sie bei richtigem Arbeiten keine Spur Silber mehr enthält, und kann ohne Bedenken weggegossen werden. Um ganz sicher zu gehen, prüfe man diese Lösung in einem Reagenzglas mit etwas Salzsäure: enthält sie noch Silber, so zeigt sich eine milchige Trübung.

Auf das Cyansilber gießt man reines Wasser, rührt um, um den Niederschlag auszuwaschen, gießt das Waschwasser wieder fort und wiederholt dies so oft, bis das über dem Cyansilber stehende Wasser nicht mehr sauer reagiert. Dann ist das Cyansilber vollständig säurefrei ausgewaschen und kann zur Bereitung des Silberbades verwendet werden. Es ist ratsam, das Cyansilber nicht trocknen zu lassen, sonst löst es sich in der Cyankaliumlösung schwer auf. Man bringt es vielmehr

noch naß in das mit Wasser gefüllte Gefäß, welches das Silberbad enthalten soll, setzt für je 25 g Feinsilber 27 g Cyankalium zu, rührt um, bis sich alles gelöst hat, und erhält auf diese Weise das fertige Silberbad.

Will man Chlorsilber herstellen, so verdünnt man die oben erhaltene Silbernitratlösung mit der fünffachen Menge destillierten Wassers und gießt unter dauerndem Umrühren solange Salzsäure hinzu, als sich noch ein weißer Niederschlag von Chlorsilber bildet. Man läßt diesen absetzen und prüft die überstehende Lösung nochmals mit Salzsäure, wobei kein Niederschlag, auch keine Trübung mehr entstehen darf. Nun gießt man den Hauptteil der wertlosen Flüssigkeit ab und bringt das Chlorsilber in einen dunklen Raum, wo es durch ein Papierfilter oder einen reinen Leinwandlappen filtriert und mehrmals mit reinem Wasser ausgewaschen wird, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Das so erhaltene säurefreie Chlorsilber darf nicht trocken werden, da es sich sonst, wie das Cyansilber, sehr schwer wieder löst. Es wird also noch feucht in die vorher bereitete Cyankaliumlösung gebracht, in der es sich unter Umrühren leicht lösen läßt. Soll Chlorsilber aufbewahrt werden, so geschieht das unter Wasser an einem dunklen Ort.

5. Kalium- oder Natriumcyanid?

Ein weiteres beliebtes Objekt längerer Erörterungen in den verschiedenen Fachzeitschriften bildet die Frage, ob Silberbäder ausschließlich mit Kalium- oder mit Natriumsalzen oder mit Gemischen von beiden angesetzt und betrieben werden sollen. B. EGEBERG¹⁾ und F. MASON²⁾ bevorzugten Kaliumsalze, die nach ihren Angaben „zwar in der Anschaffung teurer sind, sich aber auf die Dauer bezahlt machen“.

B. EGEBERG und N. PROMISEL³⁾ gaben als Vorteile des kaliumhaltigen Bades an, daß es eine höhere kathodische Polarisierung zuläßt, ohne daß die Niederschläge anbrennen, ferner daß die Grenzstromdichte und die Leitfähigkeit höher sind als im natriumhaltigen Bade. Auch soll der Carbonatgehalt einen höheren Grad erreichen dürfen, ohne schädlich zu sein, weil die anodische Polarisierung mit steigendem Carbonatgehalt langsamer wächst als im natriumhaltigen Bade. Dagegen sprach A. E. NICOL⁴⁾ schon 1928 von einem „Austausch des Cyankaliums gegen Cyannatrium“, es wurde also bereits damals zum Teil mit Cyannatrium gearbeitet. Nach verschiedenen Mitteilungen von E. B. SANIGAR⁵⁾ sind schon damals in Amerika gemischte Salze ähnlich unserem Cyandoppelsalz in Gebrauch gewesen. Diese sollen sich allerdings nur in frisch angesetzten, reinen Bädern bewährt haben, während in älteren, teilweise verunreinigten Bädern Schwierigkeiten, wie z. B. Fleckenbildung, auftraten. Ein Einfluß auf die Härte des Niederschlages wurde nicht festgestellt. In einer 1929 erschienenen Veröffentlichung sagte der gleiche Autor⁶⁾, daß im natriumhaltigen Bade versilberte Löffel denen aus einem kaliumhaltigen Bade deutlich überlegen gewesen seien. Es wird leider nicht gesagt, in welcher Beziehung.

Gegen die Verwendung von Cyannatrium ist jedenfalls für die Versilberung unter normalen Verhältnissen nichts einzuwenden; das Salz ist infolge des hohen Prozentgehaltes an CN ergiebiger als Cyankalium. In Deutschland wird bereits seit einer Reihe von Jahren von vielen Firmen der Silberwarenindustrie mit reinem Cyannatrium oder gemischten Cyansalzen zufriedenstellend gearbeitet.

¹⁾ Metal Clean. Finish. 8 (1936) S. 327/34.

²⁾ Trans. Faraday Soc. 16 (1920/21) S. 534/7.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 287/306.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 211/3.

⁵⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 213/4; 33 (1928) S. 442, 449; 36 (1930) S. 8/10.

⁶⁾ Metal Ind., Lond. 34 (1929) S. 539/40.

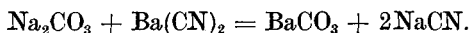
6. Freies Cyanid.

Über die zulässige Menge an freiem Cyanid in der Lösung sind die Meinungen geteilt. A. E. NICOL¹⁾ riet von mehr als 50% freiem Cyankalium (in % des an Silber gebundenen Cyanids) ab, weil sich bei höherem Gehalt an der Anode Silberperoxyd bilden soll. Nach anderer Meinung²⁾ tritt diese Umwandlung jedoch nur bei zu hohen anodischen Stromdichten auf und bei gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung, während steigender Cyanidgehalt im Gegenteil die anodische Polarisation herabsetzt. SANIGAR hielt 100% freies Cyanid für die geeignete Konzentration. Nach seinen Versuchen, die sich über einen Bereich von 25–600% freiem Cyanid erstreckten, setzt eine steigende Menge Cyanid die Härte des Niederschlages deutlich herab, wobei zwischen 175 und 200% ein Härteminimum zu beobachten ist. Während auf der einen Seite der weiche Silberniederschlag dem starken mechanischen Verschleiß unterworfen ist, darf zum Erzielen des feinsten Hochglanzes mit dem Blutstein der Niederschlag eine gewisse Härte nicht überschreiten. Auch hier ist also der Anwendungszweck ausschlaggebend für die Art der Versilberung.

7. Carbonate.

Carbonate entstehen neben anderen Stoffen, wie Ameisensäuren Salzen, Ammoniak u. a., als Zersetzungsprodukte des Alkalicyanids im Silberbade. Dieses reichert sich also im Laufe der Zeit an Carbonaten an, und zwar an Kaliumcarbonat (Pottasche) bei ausschließlicher Verwendung von Kaliumsalzen, während Natriumcyanid zur Bildung von Natriumcarbonat (Soda) führt. Während man früher die Carbonate als absolut schädlich betrachtete und schon bei geringen Mengen für Beseitigung sorgte, griff allmählich die Erkenntnis Platz, daß ein gewisser Carbonatgehalt erwünscht, ja zum einwandfreien Versilbern nötig ist. Man hatte nämlich bemerkt, daß ältere Silberbäder häufig besser arbeiteten als neuangesetzte und deshalb diesen gewisse Mengen der gebrauchten Lösung zugesetzt. Genauere Untersuchungen führten dann zu der Ansicht SANIGARS, daß die beste Konzentration bei 50 g/l Natriumcarbonat bzw. 65 g/l Kaliumcarbonat liege. Das Carbonat erhöht die Leitfähigkeit und das Streuvermögen (NICOL) und führt bei den genannten Konzentrationen zu einem mittleren Härtegrad des abgeschiedenen Silbers. Ein geringerer Carbonatgehalt verursacht harte und halbgänzende Niederschläge, während hohe Konzentrationen die Härte erheblich herabsetzen. Bei stärkerem Anreichern besteht die Gefahr des Grau- und Körnigwerdens der Niederschläge. Außerdem ist eine Steigerung der anodischen Polarisation festzustellen, die jedoch durch entsprechende Erhöhung des Gehaltes an freiem Cyanid wieder ausgeglichen werden kann. Da bei etwa 100 g/l Carbonat auch die Stromausbeute des Bades sinkt, empfiehlt es sich, größere Mengen dieser Salze aus dem Bade zu entfernen.

Man fällt zu diesem Zweck entweder durch Zugabe von Bariumcyanid die Carbonate als Bariumcarbonat aus, oder man verdünnt die Badlösung und ergänzt den Metall- und Cyanidgehalt. Die erste Methode darf nur dann angewendet werden, wenn der Cyanidgehalt unter dem Sollwert liegt. Die Umsetzung folgt der Gleichung



Es entsteht dabei also neues Natriumcyanid, welches einen bestimmten Wert aber nicht überschreiten soll. Dem Bariumcyanid ist das entsprechende Calciumsalz in der Wirkung gleichwertig.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 211/3.

²⁾ H. C. P. WEBER: Trans. Amer. electrochem. Soc. 32 (1917) S. 391/404.

Der weiter vorgeschlagene Weg des Ausfrierens der Carbonate ist wegen der großen Löslichkeit des Kaliumcarbonats (bei 0° 520 g/l wasserfreies Salz) nur für Bäder mit Natriumsalzen gangbar, und führt auch da nur zu Teilerfolgen, da die Löslichkeit des Natriumcarbonats bei 0° immer noch 67 g/l wasserfreies Na_2CO_3 beträgt.

Den Einfluß der Carbonate in Silberbädern untersuchte G. B. HOGABOOM¹⁾.

8. Zusätze zur Beeinflussung der Härte und Struktur der Niederschläge.

Man hat versucht, die Härte der Niederschläge durch Zusätze von Hydroxyd, Sulfat, Chlorid, Phosphat, Borat u. a. zu steigern²⁾. Der Erfolg hat jedoch eine praktische Einführung nicht gerechtfertigt. A. E. NICOL³⁾ hielt die Anwesenheit von Kupfer für erforderlich, und zwar in so geringen Mengen, daß es nicht mit abgeschieden wird (2–3 g/l). Cyanid- und Metallgehalt dürfen dabei nicht zu niedrig gehalten werden. Eine Begründung für diesen Zusatz wird indes nicht gegeben.

Der Wunsch, an Polierarbeit zu sparen, führte zu zahlreichen Versuchen, glänzende Niederschläge aus Silberbädern abzuscheiden, über die im nächsten Kapitel berichtet werden soll.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Konzentration der einzelnen Badbestandteile, besonders des Metalls, sich nach den Anforderungen des Einzelfalls richtet, und daß aus einem in einfachster Weise aus Silber, Cyanid und Carbonat zusammengesetzten Bade einwandfreie, wenn auch matte Niederschläge zu erhalten sind, wie dies bei großer Betriebssicherheit seit Jahrzehnten durchgeführt wird.

9. Glanzversilberung und Versuche zum Verdrängen der cyanidischen Elektrolyte.

Die Zusammenfassung dieser beiden Punkte in einem Kapitel erwies sich deshalb als zweckmäßig, weil beide Wege zu dem Ziele führen sollen, die den normalen cyanidischen Silberbädern anhaftenden Nachteile (matte Niederschläge, niedrige Grenzstromdichte, stark giftiger Elektrolyt) wenigstens teilweise zu beheben.

Als Glanzmittel am bekanntesten, wohl weil er zunächst allein zu einem gewissen Erfolg führte, ist zweifellos der Schwefelkohlenstoff, dessen Wirkung W. MILWARD⁴⁾ ⁵⁾ im Jahre 1847 entdeckte, und der in der Anlage von Elkington & Mason in Birmingham zum ersten Male technisch zur Anwendung kam. Außer seinem höchst unangenehmen Geruch hat dieser Glanzzusatz jedoch den Nachteil, daß er nur in ruhenden Bädern ohne Badbewegung anwendbar ist, und daß seine Wirkung verhältnismäßig rasch nachläßt. Die neuerdings vorgeschlagene starke Badbewegung in Verbindung mit Stromdichten bis zu 1 A/dm² brachte noch keinen unumstrittenen Erfolg.

Eine Verbesserung soll nach den DRP. 606751 vom 31. 1. 1934 und 627559 (Zusatzpatent)⁶⁾ dadurch erreicht werden, daß man den Schwefelkohlenstoff längere Zeit mit einigen cm³ Silberbad oder Cyannatriumlösung schüttelt, absitzen läßt und die klare Lösung als Glanzmittel verwendet. Damit werden bei 1–1,5 A/dm² und 20–22° glänzende Niederschläge erhalten. Die Wirkung soll gesteigert werden durch weitere Zusatzmittel, wie Türkisch-Rotöl, Wasserglas, Natriumoleat u. a.

¹⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 401/2, 598.

²⁾ E. B. SANIGAR: Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 213/4; 36 (1930) S. 8/10.

³⁾ Metal Ind., Lond. 32 (1928) S. 211/3.

⁴⁾ A. WATT u. A. PHILIP: Electroplating and electrorefining of metals (SV.).

⁵⁾ McMILLAN: Electrometallurgy (SV.).

⁶⁾ Druidenau Eismaschinen- und Kühlanlagen Gesellschaft m. b. H., Aue.

nach den Patenten der Johnson, Matthey & Co., London¹⁾. Nach der umfassenden Übersicht von WEINER²⁾ über die in der gewünschten Richtung gemachten Fortschritte liefert ein Bad der Zusammensetzung

Silber als Cyansilberkalium	13,7 g/l
Freies Cyankalium	55 g/l
Türkisch-Rotöl	5 g/l
Schwefelkohlenstoff-Glanzlösung	5 g/l

gut glänzende Niederschläge im Stromdichtebereich von 0,4–0,8 A/dm², sogar bei längerer Versilberungsdauer, wie sie z. B. für die 90er Versilberung notwendig ist. Die Glanzwirkung ist jedoch nur eine gewisse Zeit beständig und muß durch häufige Zugaben wiederhergestellt bzw. erhalten werden. Hierdurch reichern sich Zersetzungsprodukte im Bade an, die seine Lebensdauer erheblich herabsetzen, so daß von einem technisch brauchbaren Elektrolyten nicht gesprochen werden kann.

Als derartige Zersetzungsprodukte wurden von B. EGEBERG und N. E. PROMISEL³⁾ im schwefelkohlenstoffhaltigen Bade Thioharnstoff, Cyanamid, Guanidin, Methylamin, Thiocarbonate, Oxaläte, Cyanate und Cyanursäure festgestellt. Die ebenfalls entstehenden Dithiocarbamate wirken, wie die genannten Autoren nachweisen, glanzbildend.

In der gleichen Richtung bewegten sich die Versuche von L. C. PAN⁴⁾, der Ammoniak, ein Zersetzungsprodukt des normalen Silberbades, zugab. Er erhielt mit 10 cm³/l Ammoniak helle und glänzende Niederschläge, beobachtete aber vor allem, daß der Zusatz stark verbessernd wirkt, wenn Verunreinigungen im Bade gelöst sind, die an sich eine Verfärbung des Niederschlages hervorrufen. Diese Wirkung läßt sich durch weiteren Zusatz von 1 g/l Natriumthiosulfat bis zum Glanz steigern unter Anwendung einer Stromdichte von 0,8 A/dm². Die Stromausbeute beträgt hierbei nahezu 100%.

Die Bemühungen, analog anderen Bädern auch dem Silberbade durch Zusatz von Kolloiden oder kapillaraktiven Stoffen die Eigenschaften eines Glanzbades zu verleihen, blieben solange ohne Erfolg, als man versuchte, mit nur einem derartigen Zusatzstoff auszukommen. Nach Patenten von SCHLÖTTER⁵⁾ wird dagegen eine deutliche Glanzwirkung durch gleichzeitige Anwendung mehrerer Kolloide hervorgerufen. Wie R. WEINER⁶⁾ mitteilte, eignet sich hierfür besonders die Kombination Agar-Agar – Cellulose-Derivate, die es gestattet, Stromdichten von 1,2 A/dm² anzuwenden.

Als nächsten Schritt kann man die Badzusammensetzungen betrachten, die trotz des Vorhandenseins von Cyaniden derartige Mengen anderer anorganischer Bestandteile enthalten, daß diese kaum noch als „Zusätze“ angesprochen werden können.

D. WOOD⁷⁾ empfahl ein Bad mit einem Überschuß an Kaliumnitrat als Träger der Leitfähigkeit an Stelle des Kaliumcarbonats in folgender Zusammensetzung

Silbernitrat	30 g/l
Natriumcyanid	30 g/l
Kaliumnitrat	120 g/l.

¹⁾ A. P. 2113517 vom 5. 4. 1938 u. E. P. 450979 vom 26. 1. 1935, Erf. A. R. POWELL u. E. C. DAVIES.

²⁾ Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 743/50.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 211/27.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 329/35.

⁵⁾ E. P. 443428 u. 443429 vom 27. 8. 1934, D. Prior. vom 5. 6. 1934; F. P. 790834 vom 3. 6. 1935.

⁶⁾ Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 743/50.

⁷⁾ Metal Ind., N. Y. 36 (1938) S. 166/8.

Das Bad liefert bei 0,8–0,9 A/dm² und etwa 25° glänzende Niederschläge. Bemerkenswert ist, daß der Glanzbereich bei Verwendung von Kaliumnitrat wesentlich breiter ist als unter Anwendung des entsprechenden Natriumsalzes. WEINER¹⁾ bestätigte die ausgezeichnete Glanzwirkung eines Bades mit 50–80 g/l Kaliumnitrat und 1–2 g/l Natriumthiosulfat oder statt dessen 10–20 g/l Natriumrhodanid. Über eine Dauerbeanspruchung eines solchen Bades kann jedoch noch nichts berichtet werden.

Die Versuche, die Cyanide aus Silberbädern völlig zu verdrängen, reichen schon fast hundert Jahre zurück²⁾). So schrieben schon 1847 ROSELEUR und LANAUX⁴⁾, daß die Verfahren zur Versilberung und Vergoldung von Elkington und Wright den Nachteil besäßen, der Gesundheit der Arbeiter schädlich zu sein, da die „durch Erwärmen und Reduction freiwerdende Blausäure von den Händen der Arbeiter absorbiert würde“. Die Autoren schlugen statt dessen vor, in phosphorsäuren und schwefligsauren Lösungen zu arbeiten. Das angegebene Beispiel lautet:

„Man löst 20 g eines beliebigen Silbersalzes in 100 g Natriumsulfit (oder Ammonium- oder Magnesiumsalz) und 100 g Wasser, bringt die Auflösung in Berührung mit dem galvanischen Strom, und die Versilberung wird dann mit derselben Schnelligkeit wie die Vergoldung bewerkstelligt.“

Nach E. JORDIS⁵⁾ liefert ein Bad aus

Silbernitrat	15–30 g/l
Ammoniumlactat	30–50 g/l

zusammenhängende, feinkristalline Niederschläge bei Stromdichten bis zu 1 A/dm². Von E. F. KERN wurde ein methylsulfosaures Bad vorgeschlagen, welches sogar bei Stromdichten von mehr als 2 A/dm² arbeiten soll.

E. B. SANIGAR⁶⁾ untersuchte Sulfat-, Nitrat-, Fluorid- und Borfluoridlösungen und kam zu dem Ergebnis, daß einzig aus den Borfluoridlösungen brauchbare Niederschläge zu erhalten sind, daß diese jedoch keine Vorteile gegenüber der Cyanidlösung bieten.

Das F.P. 715786 vom 21. 4. 1931 der I. G. Farbenindustrie A.-G. schützt ein Bad aus 30 g/l Thioharnstoff und 9–10 g/l Silbernitrat.

H. GOCKEL⁷⁾ beschrieb das Bad näher, gab aber etwas höhere Konzentrationen an. Hierdurch besteht die Gefahr des Auskristallisierens, das Bad muß deshalb dauernd auf 30–35° gehalten werden. Da außerdem die anwendbare Stromdichte nur 0,2 A/dm² beträgt, wird das Bad mit den gebräuchlichen Elektrolyten kaum in Wettbewerb treten können.

Jodidbäder, welche glänzende Silberniederschläge liefern sollen, wurden u. a. von M. SCHLÖTTER, J. KORPIUN und W. BURMEISTER⁸⁾ beschrieben. Im DRP. 519628 vom 12. 12. 1928⁹⁾ gibt SCHLÖTTER als Badzusammensetzung an

Silberjodid	40 g/l
Kaliumjodid	370 g/l.

Die anwendbare Stromdichte beträgt 1 A/dm². In derartigen Niederschlägen wurden z. T. 0,8% Jod festgestellt, wodurch die Farbe des Silbers goldähnlich wurde. Der hohe Preis steht einer weiteren Verbreitung dieser Bäder im Wege.

¹⁾ Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 743/50.

²⁾ H. M. FORSTNER: Oberflächentechn. 12 (1935) S. 91/4, 109/12, 119/22, 137/8, 147/50.

³⁾ F. C. MATHERS u. T. G. BLUE: Trans. Amer. electrochem. Soc. 31 (1917) S. 285/7.

⁴⁾ Dinglers polytechn. J. 105 (1847) S. 29/32.

⁵⁾ DRP. 92132 vom 5. 6. 1895.

⁶⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 307/27.

⁷⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 302/3.

⁸⁾ Z. Metallkde. 25 (1933) S. 107/11.

⁹⁾ = A. P. 1857664 vom 10. 5. 1937.

D. K. ALPERN und S. TOPOREK¹⁾ berichteten über ein saures Jodidbad der Zusammensetzung

Silber	26 g/l
Kaliumjodid	576 g/l
Schwefelsäure	2,5 g/l
oder Citronensäure	60 g/l,

in welchem sie bei 1–1,86 A/dm² glänzende, festhaftende Niederschläge erhielten. Der p_H-Wert des Bades ist 1,7. Die Schwefelsäure ist ersetzbar durch Salzsäure, Citronensäure, Essigsäure oder Maleinsäure.

Außer den Jodidbädern regte SCHLÖTTER²⁾ die Verwendung von Rhodanidbädern an, für die er als Beispiel eine Lösung von

Silberrhodanid	33 g/l
Natriumrhodanid	200 g/l

nannte. Als Stromdichte ist 0,5 A/dm² angegeben.

Zum Schluß seien noch die Thiosulfatbäder erwähnt, für welche die neuesten Forschungsergebnisse vorliegen. Schon 1930 erhielt die Firma Eastman-Kodak Ltd., London³⁾ Patente auf ein Thiosulfat-Silberbad mit Zusatz eines Sulfits und mit oder ohne Zugabe eines sogenannten Aktivators, einer schwefelhaltigen organischen Verbindung, für welche im Patent besondere Strukturmerkmale angegeben werden. Nach Versuchen des Verfassers konnten aus einem solchen Bade jedoch keine zufriedenstellenden Niederschläge erhalten werden.

Als Ergebnis einer umfassenden Untersuchung von R. WEINER⁴⁾ aus dem Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. ROESSLER, Frankfurt, wird für die glänzende Abscheidung von Silber aus Thiosulfatlösungen ein Bad folgender Zusammensetzung empfohlen:

Silber als Chlorsilber	40 g/l
Natriumthiosulfat	170 g/l
Natriumbisulfit	20 g/l
Natriumsulfat	50 g/l.

Als Stromdichte wird 0,3–0,5 A/dm² vorgeschrieben. Hierbei verzögert das Bisulfit die Zersetzung des Bades, während das Natriumsulfat die Anodenlöslichkeit verbessert und die Sprödigkeit des Niederschlages vermindert. Die kathodische Stromausbeute beträgt 100%, die anodische 70–80%. In der dadurch bedingten Verarmung des Bades liegt ein Mangel. Es ist damit also noch kein technisch voll verwertbares Bad geschaffen, welches glänzende Silberniederschläge aus cyanidfreier Lösung liefert; es ist aber ein Weg gezeigt, auf dem zweifellos noch manches zu erreichen sein wird.

Als neueste Erkenntnis auf dem Gebiete der Glanzversilberung liegt dem zum Patent angemeldeten Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt, der Vorschlag zugrunde, dem cyanidischen Silberbade Selen- oder Tellurverbindungen zuzusetzen. Die in Versuchsbädern erhaltenen Ergebnisse sind außerordentlich gut. Es bleibt lediglich abzuwarten, wie sich das Bad im intensiven Dauerbetrieb bewährt. Die so erhaltenen Niederschläge sollen sich durch eine, gegenüber den nach den üblichen Verfahren hergestellten Silberüberzügen auf das Doppelte gesteigerte Härte auszeichnen. Neben Selen und Tellur ist die Verwendung von Natriumthiosulfat oder anderen bekannten Glanzmitteln vorgesehen.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 321/5. — ²⁾ DRP. 608268 vom 30. 6. 1932.

³⁾ E. P. 364711 u. 371229, F. P. 704663 vom 21. 10. 1930; A. Prior. vom 22. 10. 1929.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 45 (1939) S. 757/9.

10. Versilberung ohne Strom.

Der oben erwähnten Eigenschaft des Kupfers und Messings, das Silber aus seinen Lösungen auszufällen, bedient man sich, um Teile, die aus diesen Metallen bestehen oder auf galvanischem Wege damit überzogen sind, ohne die Anwendung von Strom zu versilbern. Naturgemäß kann diese Wechselwirkung nur soweit fortschreiten, bis die ganze Oberfläche davon erfaßt ist. Die hierdurch aufgebrachten Schichten können deshalb nur hauchdünn sein und lediglich als Färbung, nicht als Korrosionsschutz angesehen werden.

Das Versilbern ohne Strom ist mindestens ebenso alt wie die elektrolytische Versilberung, wahrscheinlich aber noch älter, da man sich die erwähnte Tatsache des „selbsttätigen“ Überziehens von Kupferlegierungen mit Edelmetallen bereits zunutze machen konnte, als die Frage der Stromquellen noch nicht gelöst war. Als Beispiel seien nur zwei Fälle genannt.

FONTAINEMOREAU¹⁾ erhielt 1841 ein englisches Patent auf einen Silbersud, der auf folgende Weise zubereitet werden sollte: „10 Teile Silber werden in Salpetersäure gelöst, eingedampft und der Rückstand in destilliertem Wasser aufgelöst. Auf 5000 Teile Wasser gibt man 900 Teile Bariumchlorid (oder Strontium-, Calcium-, Magnesium- oder Zinkchlorid), dazu 1000 bis 1400 Teile Weinstein und kocht. Hierzu setzt man die Silberauflösung, sowie 25 Teile Boraxsäure. Danach ist das Bad gebrauchsfertig.“

ROSELEUR und LANAUX²⁾ arbeiteten mit einer Lösung von 150 g eines beliebigen Silbersalzes in 2 kg 50proz. Natriumbisulfatlösung. Interessant ist die Arbeitsvorschrift, die dabei gegeben wird. Sie zeigt, wie man sich über die Wirkung zusammengesetzter Beizen damals schon im klaren war. Es heißt darin:

1. Zum Entfetten über Kohlenfeuer abglühen.
2. Beizen in Schwefelsäure 1 : 12, dabei löst sich CuO , nicht Cu_2O .
3. Beizen in Salpetersäure, dabei wird Cu_2O in CuO übergeführt.
4. Beizen in 100 Teilen Salpetersäure + 1 Teil Chlornatrium + 1 Teil Ruß, dabei geht das CuO in Kupferchlorid über.
5. Passieren von zusammengesetzten Säuren,
 - a) für Glanz: 360 Gewichtsteile Schwefelsäure, 120 Gewichtsteile Salpetersäure, 1 Teil Kochsalz.
 - b) matt: 120 Gewichtsteile Schwefelsäure, 360 Gewichtsteile Salpetersäure, 1 Teil Kochsalz.
6. Verquicken in Quecksilbernitratlösung.

Kleine Massenartikel aus Kupfer und Messing werden auf dem Wege der Eintauch- oder Sudversilberung in ihrem Aussehen ohne wesentliche Preiserhöhung erheblich verbessert. Es werden z. B. Druckknöpfe, Schuhösen, Fingerhüte, Nadeln, Stifte, Ringe u. dgl. auf diese Weise zu Millionen versilbert. Die Behandlung muß bis zur völligen Bedeckung der Oberfläche durchgeführt werden, man darf sie jedoch nicht zu lange ausdehnen, da durch längere Einwirkung die Schicht nicht verstärkt wird, sondern das Aussehen leidet.

Ein derartiges Bad enthält z. B.

Silber als Chlorsilber	5 g/l
Cyankalium	20 g/l
oder	
Silbernitrat	10 g/l
Cyankalium	35 g/l.

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 80 (1841) S. 238/9.

²⁾ Dinglers polytechn. J. 105 (1847) S. 29/32.

Man erwärmt die Lösung auf etwa 40° — oft wird auch bei 80° gearbeitet — und erzielt damit eine schnellere und vor allem glänzendere Abscheidung. Arbeitet der Sud mit der Zeit träge, so kann man durch Zugabe von 5–10 g/l Cyankalium die Wirkung so lange verbessern, als noch genügend Silber vorhanden ist. Beim endgültigen Versagen gibt man die eingedampfte Lösung zu den Silberrückständen und setzt neuen Sud an.

Unter dem Namen „Weißsieden“ sind zwei Verfahren bekannt, die auseinandergehalten werden müssen. Gegenstände aus einer Silber-Kupfer-Legierung werden weißgesotten, indem man sie glüht, dadurch das in der Oberfläche befindliche Kupfer in Oxyd überführt und dieses mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure oder einer Weinstein-Kochsalz-Lösung herauslöst. Das Weißsieden als Versilberungsprozeß dagegen besteht in einer Sudversilberung, die im Vergleich zu dem oben beschriebenen Verfahren eine längere Siededauer erfordert. Zur Durchführung des Verfahrens bereitet man aus

Silbernitrat, als Chlorsilber gefällt	25 g
Weinstein, pulv.	1250 g
Kochsalz	1250 g

einen Teig, indem man die Silbernitratlösung mit Salzsäure fällt, das Chlorsilber auswäscht und mit den angegebenen Mengen Weinstein und Kochsalz sowie Wasser zu einem Brei vermischt, der in einem dunklen Glase aufbewahrt werden muß. Sollen kleine Artikel aus Kupfer oder Messing, die vorher zu entfetten und durch Gelbbrennen zu dekapieren sind, weißgesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Topf von 3–5 Liter Inhalt destilliertes oder Regenwasser zum Sieden und gibt 2–3 gehäufte Eßlöffel des Teiges hinein, der sich ziemlich auflöst. In diesen Weißsud bringt man die Metallteile in einem Steinzeugsieb unter dauerndem Schütteln oder Umrühren mit einem Glas- oder Holzstab. Bei jeder Charge ist der Teigzusatz zu erneuern. Wenn sich der Sud zu stark mit gelöstem Kupfer angereichert hat, was an der grünlichen Farbe zu erkennen ist, so dampft man ihn ein und gibt ihn zu den Silberrückständen.

Bei der Anreibe- oder Pastenversilberung wird ein silberhaltiger Teig mit dem Finger oder einem Lappen auf die entfettete Metallfläche aufgetragen, bis diese völlig gleichmäßig versilbert ist. Man kann den Teig auch mehr verdünnen und mit dem Pinsel auftragen, doch muß man danach erwärmen, um die Umsetzung zu fördern. Diese Art des Auftragens wählt man dann, wenn man auf sudvergoldeten Gegenständen einzelne Stellen versilbern will. Zur Bereitung des Teiges geht man von 16 g Silbernitrat aus, welches auf die bekannte Weise als Chlorsilber frisch gefällt wird. Dazu mischt man entweder

Kochsalz	10 g
Pottasche	20 g
Schlammkreide	15 g
Wasser	bis zur Teigkonsistenz
oder Cyankalium	30 g
Wasser	bis zur klaren Lösung
Schlammkreide	bis zur Teigkonsistenz.

Dieser Teig ist auch zum Silberputzen geeignet, ist aber stark giftig. Als ungiftige Mischung wird empfohlen:

Silber als Chlorsilber, wie oben	10 g
Weinsteinpulver	20 g
Kochsalz	20 g
Wasser	bis zur Teigkonsistenz.

Das chemische Grainieren ist ebenfalls ein Versilbern durch Anreiben und wird in der Uhrküvettenfabrikation zur Herstellung der mattvergoldeten Küvetten von Taschenuhren vielfach angewendet. Die Messingküvetten werden gelbgebrannt, schwach verkupfert, verquickt, und dann wird durch ein Gemisch aus

Feinsilberpulver	10 g
Kochsalz	10 g
Weinstein	10 g,

in das man eine mit etwas Wasser befeuchtete, recht steife Pinselbürste mit kurzen Borsten taucht, unter Anwendung von Kraft durch Aufschlagen der Bürste versilbert. Die Operation erfordert viel manuelle Geschicklichkeit und läßt sich nicht gut beschreiben; richtig ausgeführt, erhält man damit eine Versilberung, die das schöne gekörnte Matt der darauffolgenden Vergoldung ermöglicht. Das Silberpulver stellt man dar durch Auflösen von 16 g Silbernitrat in $2\frac{1}{2}$ Liter Wasser und Einbringen von blanken Kupferstreifen in die Flüssigkeit; unter Auflösen von Kupfer scheidet sich das Silber der Lösung als feines Pulver ab, welches abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird, wobei jeder Druck, der ein Zusammenballen des Silberpulvers bewirken würde, zu vermeiden ist. Die zu grainierenden Uhrenteile werden mit Stiften auf einer Holz- oder Guttaperchaunterlage befestigt, um eine gleichmäßige Bearbeitung mit der Bürste zu ermöglichen. Nach Herstellung der körnigen Versilberung werden die Uhrenteile im geeigneten Goldbad halbmatt vergoldet.

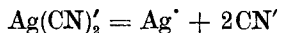
Veraltet und unvorteilhaft ist das Versilbern durch Kontakt, welches in der Weise ausgeführt wird, daß die zu versilbernden Teile in der leicht erwärmten Silberlösung in Kontakt mit einem Zink- oder Aluminiumstreifen gebracht werden. Die Wirkung beruht auf der Elementbildung. Wegen der starken Verunreinigung der Lösung mit dem Kontaktmetall und dem Belegen desselben mit Silber geht die Anwendung dieser Art Versilberung immer mehr zurück.

IV. Die Versilberung im cyanidischen Bade.

1. Abscheidungsverhältnisse an der Kathode.

Über die Elektrodenpotentiale des Silbers in cyanidischen Lösungen haben C. G. FINK und G. B. HOGABOOM¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht.

Die Lage der Stromdichtepotentialkurve des Silbers ist bedingt durch den cyanidischen Elektrolyten, dessen komplexes Anion $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ die erforderlichen Silberionen nach der Dissoziationsgleichung



nur langsam nachzuliefern vermag. Infolge dieser chemischen Polarisation verzögert sich die Abscheidung, die Kurve wird flacher oder, anders ausgedrückt, ihr Neigungswinkel gegen die Ordinate wird größer. Die Dissoziation ist vom Gehalt der Lösung an Metall- und Cyanidionen bei weitem nicht in dem Maße abhängig, wie das in anderen cyanidischen Bädern der Fall ist.

Die Polarisation wird erhöht durch wachsende Stromdichte und sehr hohen Carbonatgehalt, kann jedoch durch entsprechende Temperatursteigerung herabgesetzt werden. Da die Polarisation bekanntlich auf die Streufähigkeit einen fördernden Einfluß ausübt, wird man sie nur leicht einzuschränken suchen. Wichtig ist, daß die zulässige Stromdichte (Grenzstromdichte) nicht überschritten wird. Um diese trotzdem über das normale Maß hinaus steigern zu können, arbeitet man bei er-

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 99/111.

höherer Temperatur und Bewegung der eingehängten Warenteile. Über die Polarisation in Silberbädern arbeiteten FR. MÜLLER und R. HELD¹⁾.

Die kathodische Stromausbeute beträgt bei Einhalten der Grenzstromdichte in allen gebräuchlichen Silberbädern nahezu 100%. Durch Verunreinigungen, besonders Nitrate (Silbernitratreste), wird nach den Feststellungen von P. A. NICHOL und O. P. WATTS²⁾ die Stromausbeute erheblich herabgesetzt.

Die Streufähigkeit der Silberbäder steigt, wie B. EGEBERG und N. PROMISEL³⁾ nachgewiesen haben, mit steigender Stromdichte, jedoch nur bis etwa 0,4 A/dm², dann nicht weiter. Ebenso wirken wachsender Carbonat- und Cyanidgehalt günstig auf die Streuung ein. Dagegen sinkt sie bei höherer Temperatur sowie bei Erhöhung des Metallgehaltes und Zugabe von Schwefelkohlenstoff.

2. Anoden.

Die Anoden sollen aus Feinsilberblech bestehen. Dies ist wichtig, da ein völliges und gleichmäßiges Inlösengehen ohne Absondern von Schlamm oder kleinen Metallteilchen, die auf der Ware Rauheiten hervorrufen könnten, Voraussetzung ist für eine gute Starkversilberung. Durch die Bad- oder Warenbewegung wird ein Umherwandern derartiger Schlamnteilchen begünstigt.

Die Stärke der Anoden schwankt zwischen 1 und 5 mm. Um den „Silberstock“ nicht zu groß werden zu lassen, d. h. aus Gründen der Verzinsung, wird man normalerweise Stärken von 1–2 mm nicht überschreiten. Nur bei intensivem Betrieb der Bäder und dem dadurch bedingten hohen Anodenverbrauch begegnet man dem Zeitverlust des häufigen Auswechselns und dem Nachteil der beim Abarbeiten kleiner werdenden Anodenfläche durch Einhängen stärkerer Anoden.

Unter der Voraussetzung einer genügend großen Anodenfläche lösen sich die Anoden in etwa dem gleichen Maße, wie die Abscheidung des Silbers erfolgt, die anodische Stromausbeute ist also annähernd gleich der kathodischen. Es können andererseits Verschiebungen nach beiden Richtungen hin eintreten. In Lösungen mit hohem KCN-Gehalt tritt ein chemischer Angriff des Elektrolyten auf die Anoden ein; die anodische Stromausbeute überschreitet 100%. Auch das Gegenteil kann der Fall sein. Bei zu hoher anodischer Stromdichte (im Verhältnis zum KCN-Gehalt) wird die Anode passiv, sie belegt sich mit einer Schicht von Cyansilber, welches bei längerem Andauern dieses Zustandes zu Paracyansilber polymerisiert. Bei Stromunterbrechung lösen sich diese Sperrschichten wieder auf. Die anodische Polarisation wird erheblich beeinflusst vom Carbonatgehalt, wie EGEBERG und PROMISEL nachwiesen, jedoch ist auch hier das Verhältnis zur Konzentration an freiem Cyanid maßgebend. Eine genaue Untersuchung der anodischen Korrosion in Kaliumcyanid-Silberbädern stammt von A. E. THURBER, D. GRAY und R. H. SHOLTZ⁴⁾. Wegen der zahlreichen interessanten Ätzbilder sei besonders darauf hingewiesen.

Oft werden an Stelle der Silberanoden solche aus Platin verwendet, besonders in kleinen, nur ab und zu in Betrieb befindlichen Bädern. In diesem Falle muß selbstverständlich für ausreichenden Ersatz des abgeschiedenen Silbers durch Zugabe von Silbersalz gesorgt werden. Außerdem ist eine höhere Badspannung zum Erreichen der gewünschten Stromdichte erforderlich als bei Verwendung von Feinsilberanoden.

¹⁾ Korrosion u. Metallsch. 16 (1940) S. 293/7.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 48 (1925) S. 31/35.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 287/306.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 255/70.

3. Die Durchführung der Versilberung.

Am einfachsten ist die Versilberung von Kupfer und Kupferlegierungen, wie Messing, Bronze, Tombak, vorzunehmen, welche nach dem Verquicken in der cyanikalischen Quickbeize direkt versilbert werden. Nach Ablauf der halben Versilberungsdauer nimmt man die Gegenstände aus dem Bade, spült sie und kratzt sie durch, um festzustellen, ob der Niederschlag an allen Stellen festhaftet oder stellenweise aufsteigt. Dann wird fertig versilbert, gut gespült, wieder durchgekratzt und schließlich auf Hochglanz poliert. Meist werden die Teile anschließend mit einem farblosen Lack überzogen.

Das Spülen der versilberten Teile nimmt man in einem besonderen Spülgefäß vor, welches nicht wie andere Spülwannen mit Überlauf versehen ist. In diesem Spülwasser reichern sich die mitgeschleppten Silberreste an und können von Zeit zu Zeit, etwa aller 4–5 Monate, nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren aufgearbeitet werden.

Weit weniger gut haftet der Silberniederschlag auf Nickel und Nickellegierungen, von welchen besonders Neusilber oder Alpaka in der Chinasilberwarenindustrie als Grundmetall Verwendung findet. Da mit steigendem Nickelgehalt die Haftfestigkeit der Niederschläge unsicherer wird, darf man das Gelbbrennen dieser Legierungen nicht zu lange ausdehnen, weil dadurch Zink und Kupfer aus der Oberfläche herausgelöst werden und diese nickelreicher wird. Andererseits bevorzugt man die Legierungen mit höherem Nickelgehalt wegen ihrer größeren Härte und helleren Farbe.

Nach gründlicher Vorreinigung und Spülung verquickt man diese Metalle in der sauren Quickbeize, kratzt, entfettet nochmals und bringt die Teile ins Silberbad. Nach etwa 20 Minuten wird der Niederschlag durchgekratzt und weiter versilbert.

F. C. MESLE¹⁾ empfiehlt für die Versilberung von Neusilber folgendes Verfahren: Man versilbert zunächst in einem Bad mit 0,8–1,3 g/l Silber und 52,5–67,5 g/l Cyanid, dem ein zweites Vorversilberungsbad mit 2–4 g/l Silber und der gleichen Menge Cyanid folgt. Auch nach dem Verquicken wird eine Vorversilberung empfohlen, die in einem Bade mit 8 g/l Silber ausgeführt werden soll.

Nach SCHLÖTTER²⁾ eignet sich zur direkten Versilberung von Nickel und Nickellegierungen ein Bad, welches neben viel Cyanid Alkali enthält. Als Beispiel wird angegeben

Silber als Cyanid oder Rhodanid	15 g/l
Cyankalium	120 g/l
Ätzkali	40 g/l.

Die zulässige Stromdichte soll 1–2 A/dm² betragen.

Auch auf Waren aus Britanniametall und ähnlichen Legierungen haften die Silberniederschläge schwer. Für diese Grundmetalle empfiehlt sich ein bereits 1880 von PFANHAUSER sen. vorgeschlagenes Verfahren. Nach diesem werden die zu versilbernden Warenteile zunächst durch längeres Kochen in einer 20proz. Natronlauge entfettet, bis sie oberflächlich schwarz aussehen. Dann werden sie durchgekratzt, gespült und in eine 1–2proz. Natronlauge gebracht, wo sie etwa eine halbe Minute verbleiben. Dann hängt man sie, ohne zu spülen, in ein silberreiches Versilberungsbad über, für welches eine Zusammensetzung aus

Silber als Cyansilber	50 g/l
Cyankalium	100 g/l

¹⁾ Metal Ind., Lond. 50 (1937) S. 367/70.

²⁾ DRP. 657365 vom 10. 4. 1934.

empfohlen wird. Die Vorversilberung in diesem Bade geschieht bei 6–8 V Spannung für etwa 1 Minute. Anschließend wird im normalen Silberbad unter den üblichen Bedingungen fertig versilbert.

Gegenstände aus Zinn hängt man kurze Zeit in eine warme Lösung von Ätznatron und Cyankalium oder Cyannatrium und entfettet anschließend elektrolytisch. Die darauf gekratzten oder gebürsteten Teile werden einige Minuten in einem Bade mit etwa 15 g/l Silber vorversilbert und können dann in das Starkversilberungsbad übergehängt werden.

Eisen- und Stahlteile werden im allgemeinen vermessingt oder verkupfert, um eine bessere Haftfestigkeit der Silberschicht zu erzielen. Es sind jedoch auch Vorschläge gemacht worden, derartige Teile mit oder ohne Anwendung einer sauren Quickbeize direkt zu versilbern. Zur Vorversilberung ohne Quickbeize wird ein Bad aus nur 1 g/l Silbernitrat und 100 g/l Cyankalium empfohlen. Nach einer Minute werden die Eisenteile im Starkversilberungsbad fertig versilbert.

Die in neuerer Zeit vielfach angewendeten rostfreien Stahlsorten, meist Stähle mit einem gewissen Chrom-, Nickel- oder Mangangehalt, setzen der Versilberung größten Widerstand entgegen. Eine geeignete Methode der Vorbehandlung besteht¹⁾ darin, daß man die zu versilbernde Oberfläche in einem Säuregemisch leicht anätzt und mit einer Messingdrahtbürste solange kratzt, bis ein hauchartiger Messingniederschlag sichtbar ist. Nun werden die Teile in einem Bad aus

Schwefelsäure	200 g/l
Kupfersulfat	30 g/l

bei 6 V mit einem pulverigen Kupferüberzug versehen, der durch Kratzen bis auf eine dünne, festhaftende Schicht wieder entfernt wird. Auf diese wird im normalen sauren Kupferbade verkupfert oder, ebenfalls im normalen Bade, vernickelt. Die auf diese Weise erhaltenen Zwischenschichten können dann versilbert werden.

Ein anderes Verfahren der gleichen Firma nach F.P. 824404 vom 25. 3. 1937 beruht auf einer kurzen Tauchbehandlung der Teile in einer kupfer- oder nickelhaltigen Säurelösung, evtl. unter Anwendung von Strom bei übernormaler Spannung. Die anschließende Versilberung wird in einem Bade vorgenommen, welches neben organischen oder anorganischen Reduktionsmitteln, wie Thioharnstoff oder Thiosulfat, Schwermetallverbindungen, wie Nickelcyanid, enthält.

4. Einrichtungen zur Versilberung.

Die Versilberung im ruhenden Bade wird in Steinzeug- oder mit Hartgummi ausgekleideten Stahlwannen vorgenommen. Als Stromquellen dienen für Bäder normalen Ausmaßes Dynamomaschinen, im Falle kleinster Einrichtungen kann die Speisung auch aus Elementen erfolgen. So werden z. B. für Zahnärzte vollständige Einrichtungen zum Versilbern und Vergolden hergestellt, deren Ausmaß über das eines kleinen Koffers nicht hinausgeht.

Um die teilweise recht langen Expositionszeiten durch Erhöhung der Stromdichte abkürzen zu können, ging man bald auf die sogenannte Schnellversilberung über. Die Möglichkeiten hierzu sind verschieden. In ruhenden Bädern erreicht man den Zweck bis zu einem gewissen Grade durch Verwendung von Badbewegungsvorrichtungen. Die schlittenartig gebaute Kathodenarmatur wird hierbei von einem Motor mit Hilfe einer Exzentrerscheibe hin und her bewegt (Abb. 443).

Die Schnellversilberung kommt hauptsächlich dort in Frage, wo eine zahlenmäßig große Serienfabrikation verlangt wird, d. h. wo die Bäder auch bei höheren

¹⁾ W. PFEIFFER & Co., Solingen: Schwz. P. 189414 v. 30. 4. 1936.

Stromdichten und damit entsprechend kürzeren Expositionszeiten voll beschickt werden. Das Schnellversilberungsbad ersetzt also eine Anzahl unbewegter ruhender Bäder. In noch höherem Maße tun dies die hierfür geschaffenen Spezialkonstruktionen, wie Wanderbäder und Automaten. So wird z. B. in der Besteck-

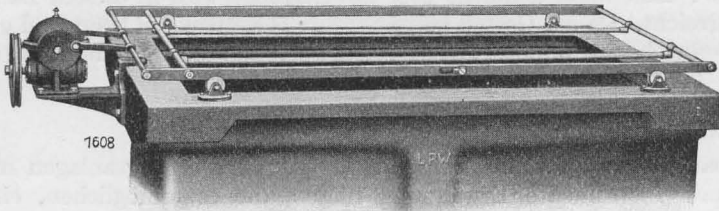


Abb. 443.

industrie das Reversier-Wanderbad der Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.¹⁾ mit gutem Erfolg verwendet (Abb. 444).

Die Konstruktion wurde bereits auf S. 200 beschrieben. In diesem Bade werden die Besteckteile an mit Hartgummi überzogenen Gestellen (Abb. 445 und 446) auf

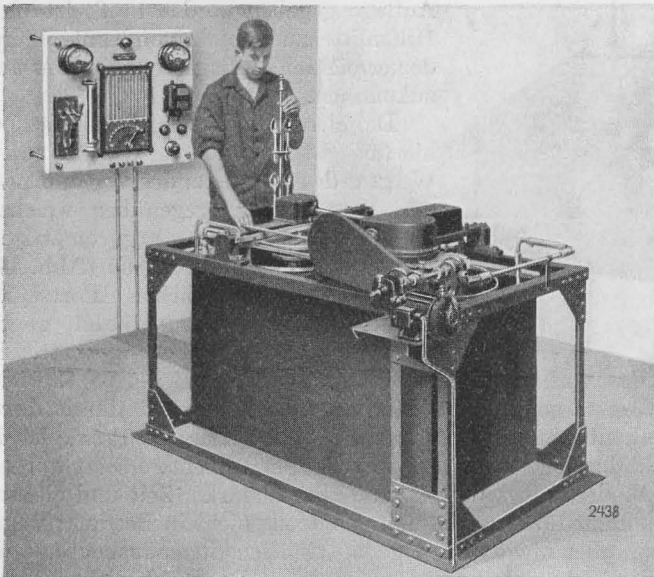


Abb. 444.

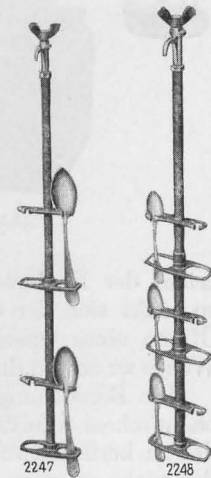


Abb. 445. Abb. 446.

zwei oder mehr rotierende Kathodenringe gehängt. Die Drehrichtung dieser Ringe wird jede Minute geändert, um das Entstehen silberarmer Schichten an den Teilen zu vermeiden, wie sie sich hinter stets in gleicher Richtung fortbewegten Teilen leicht bilden. Das Bad wird mit Hilfe einer Pumpe dauernd filtriert, die Anoden in Leinen- oder Flanellbeutel eingenäht, um das Verschmutzen der Lösung mit Anodenschlamm oder kleinen Silberkristallen zu verhindern. Man arbeitet mit Stromdichten von $1-1,2 \text{ A/dm}^2$ und erhält auf allen Teilen gleichstarke Nieder-

¹⁾ DRP. 485 294 vom 12. 2. 1927.

schläge, wie sie in ruhenden Bädern nur schwer zu erreichen sind. Der Elektrolyt enthält 25–30 g/l Silber und 30–35 g/l Cyankalium. Die Anoden lösen sich bei den angewendeten hohen Stromdichten vollkommen glänzend im Gegensatz zu den ruhenden Bädern, wo sie das bekannte „Steinmatt“ zeigen. Die Badtemperatur liegt bei 30°. Eine handelsübliche 90er Silberauflage wird in diesem Bade in etwa 1 Stunde erreicht. Da ein Gestell beispielsweise 6 Kaffeelöffel trägt und gleichzeitig 26 Gestelle eingehängt werden können, beträgt die stündliche Produktion 156 Kaffeelöffel oder 144 Eßbesteckteile, wie Löffel oder Gabeln.

5. Die Gewichtsversilberung.

Im Zusammenhang mit der Einrichtung von Versilberungsanlagen müssen die verschiedenen Instrumente Erwähnung finden, die es ermöglichen, eine vorher festgelegte Silbermenge auf der Ware abzuscheiden. Selbstverständlich ist eine vorherige Berechnung in jedem Bade möglich, wenn man die Stromausbeute kennt und sicher sein kann, daß irgendwelche Störungen der Abscheidung nicht eintreten. Wo jedoch, wie in der Besteckindustrie, eine Garantie für die Auflage gegeben werden muß, ist ohne Hilfsmittel zum objektiven Kontrollieren der erreichten Auflagemenge nicht auszukommen.

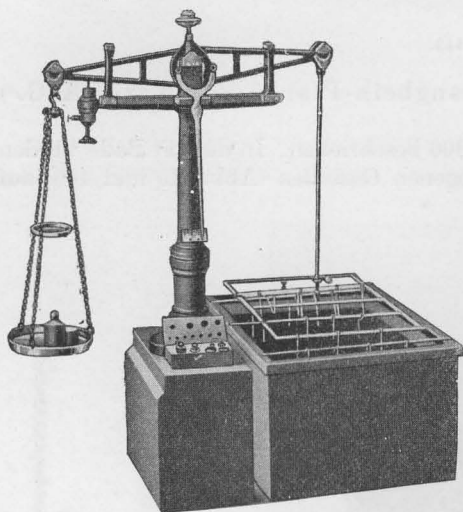


Abb. 447.

Die älteste und primitivste Methode hierfür ist zweifellos das direkte Wägen des Gegenstandes vor und nach der Versilberung, gegenüber welchem die ROSELEURsche argyrometrische Waage aus dem Jahre 1856 (Abb. 447) bereits einen erheblichen Fortschritt darstellt. Die Wägung findet gleichzeitig mit der Versilberung statt. Er-

reicht der Niederschlag das vorher auf die Belastungsschale aufgelegte Gewicht, so senkt sich der die Ware tragende Waagebalken und unterbricht damit durch Öffnen eines Quecksilberkontaktes selbsttätig den Strom. Für die Praxis ist die Waage zu empfindlich und durch zweckentsprechendere Instrumente ersetzt worden.

Die Berechnung des Niederschlagsgewichtes aus Stromstärke, Zeit und elektrochemischem Äquivalent kommt für eine laufende Kontrolle nicht in Betracht wegen der zu berücksichtigenden, aber nicht immer genau gleichen Stromausbeute, sowie der nicht zu vermeidenden Schwankungen des Stromes. Das Einbeziehen dieser beiden Faktoren in die Kontrolle durch Messen der tatsächlich durch das Bad gegangenen Strommenge, die der abgeschiedenen Silbermenge direkt proportional ist, bietet eine brauchbare Einstellmöglichkeit, die den sämtlichen später entwickelten Instrumenten als Grundlage dient. Es ist also eine praktische Anwendung des FARADAYSchen Gesetzes.

Die vom Verfasser konstruierte voltametrische Waage besteht aus einem Voltameter (Coulometer), welches in den Hauptstromkreis des Silberbades eingeschaltet ist. Das Instrument, meist ein Kupfercoulometer, steht so unter dem einen Waagebalken, daß seine Kathodenbleche an diesem aufgehängt werden können. Das Prinzip der Selbstanzeige ist beibehalten worden, indem durch Sinken des einen

Waagebalkens bei Erreichen der gewünschten Auflage (im Coulometer eingestellt!) ein Klingelzeichen ausgelöst wird, welches den Galvaniseur auffordert, die Ware aus dem Bade zu nehmen.

Das gleiche Prinzip der indirekten Kontrolle über ein zweites Metall ist dem Stiazähler (Abb. 448) zugrunde gelegt, als Vergleichsmetall wird jedoch Quecksilber verwendet. Der Stiazähler wird in Nebenschluß geschaltet, um sein Ausmaß in Grenzen zu halten. Der Hauptteil des Stromes geht demzufolge durch den Shunt, und nur ein Bruchteil, bis herab zu 1% des Gesamtstromes, durch das Meßinstrument. Das abgeschiedene Quecksilber fällt in ein vor einer Skala befindliches Meßrohr. Ist dieses gefüllt, so kann man nach Lösen der Verschußschraube durch Kippen des Instrumentes das Quecksilber in das oben eingebaute, anodisch geschaltete Vorratsgefäß zurückbringen. Die Stiazähler werden für eine maximale Strombelastung bis zu 100 A gebaut und sind mit einer Ableselupe versehen, um ein genaues Erkennen der Bruchteile zu ermöglichen.

Auch dieses Gerät ist größtenteils wieder verdrängt worden durch den „Silbergewichtszähler“ (Abb. 449), einen mechanischen Amperestundenzähler. Dieser besitzt zwei Zählwerke, von denen das obere vor Beginn der Versilberung auf die gewünschte Grammzahl eingestellt wird und während der Versilberung rückwärts bis 0 läuft. In diesem Punkte wird ein Relaisstromkreis geschlossen, der Hauptstromkreis unterbrochen und eine Alarmvorrichtung, Klingel oder Signallampe oder beides, betätigt. Das untere Zählwerk summiert indes die abgeschiedenen Silbermengen und liefert damit für die Kalkulation wichtige Unterlagen über den Jahresverbrauch an Silber. Wichtig ist, daß der Silbergewichtszähler stets mit maximaler Belastung oder zum mindesten nicht viel darunter läuft. Betreibt man einen Zähler z. B. nur mit 10% seiner Maximalstromstärke, so wirkt sich das Trägheitsmoment der Drehscheibe in dem Sinne aus, daß sie etwa 10% weniger Umdrehungen innerhalb einer bestimmten Zeit macht. Das Ausschalten des Stromes erfolgt also bei 110% der gewünschten Auflage, was zwar nicht in bezug auf die Garantie gefährlich ist, aber einen merkbaren Silberverlust bedeutet.



Abb. 449.

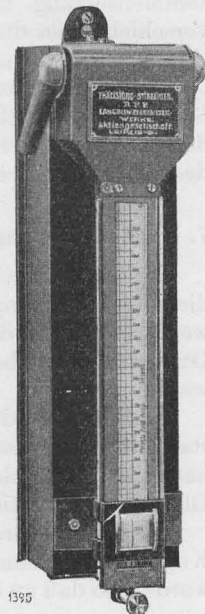


Abb. 448.

6. Betriebskontrolle.

Zur Vermeidung von Ausschuß ist ein einwandfreies Arbeiten der Versilberungsanlage Vorbedingung. Neben guter Instandhaltung des mechanischen Teils gehört hierzu eine ständige Beobachtung der Silberbäder, die in erster Linie dem Galvaniseur obliegt. Dieser wird, je nach seiner Erfahrung, am Aussehen des Bades, der Anoden oder der Niederschläge feststellen, was zur Konstanthaltung des Bades dienlich ist. Sofern man sich hierbei auf Galvaniseure mit entsprechender Praxis stützen kann,

ist gegen dieses Verfahren nichts einzuwenden. Objektiver und damit sicherer ist es auf jeden Fall, in regelmäßigen Zeitabständen das Bad chemisch auf seine Zusammensetzung zu untersuchen und die dabei festgestellten Konzentrationsverschiebungen durch entsprechende Zusätze auszugleichen. Die Methoden dazu sind im Kapitel „Baduntersuchungen“ ausführlich beschrieben.

Außer der chemischen Beschaffenheit der Bäder muß auch ihre mechanische Sauberkeit aufrechterhalten werden. Ein häufiges Filtrieren der Bäder mit einer der gebräuchlichen Filtriereinrichtungen unter Benutzung eines Keramikfilters ist deshalb zu empfehlen.

7. Nachbehandlung des Silberniederschlags.

In diesem Abschnitt soll nicht die Rede sein von den Nachbehandlungsverfahren, die eine Erhöhung der Anlaufbeständigkeit des Silbers zum Ziele haben. Diese werden in einem der nachfolgenden Kapitel besonders besprochen. Auch bezüglich Oxyd- und Altsilberfärbungen soll hier nur auf das Kapitel „Färbungen“ verwiesen werden.

Das Polieren der versilberten Waren erfolgt oft mit dem Blutstein oder Polierstahl und wird dann meist als Heimarbeit ausgeführt. Diese Art des Polierens ist natürlich teurer als Maschinenpolitur, dafür ist aber der beim Handpolieren erzielte Glanz mit maschinellen Hilfsmitteln nicht zu erreichen.

Die Apparaturen und Verfahren zum Polieren an der Schwabbel oder in der Kugeltrommel sind im Abschnitt „Schleifen und Polieren“ ausführlich geschildert worden, so daß an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht¹⁾.

V. Anwendungsgebiete der Versilberung.

1. Die Besteckversilberung.

Die Industrie der Versilberung von Besteckteilen stellt ohne Zweifel den Hauptanteil der galvanischen Versilberung. Es soll deshalb auf diesen Zweig der Industrie etwas ausführlicher eingegangen werden, wenn auch von vornherein die Einschränkung gemacht werden muß, daß es einen standardisierten Prozeß zur Versilberung von Bestecken nicht gibt, da jede Fabrik auf Grund ihrer jahrzehntelangen Erfahrungen eigene Verbesserungen und Erfindungen eingeführt hat, die naturgemäß der Öffentlichkeit unzugänglich bleiben.

Zum mechanischen Teil der Besteckherstellung ist kurz folgendes zu sagen: Aus dem gewalzten Metallband wird die Grundform der Teile flach herausgestanzt und anschließend geglüht. Diese sogenannte „Brandel“ kommt in die Prägepresse, wo sie ihre endgültige Form erhält, wird dann entgratet, geschliffen, poliert und nach der notwendigen Vorbehandlung versilbert. Die versilberten Teile werden von Hand oder maschinell poliert.

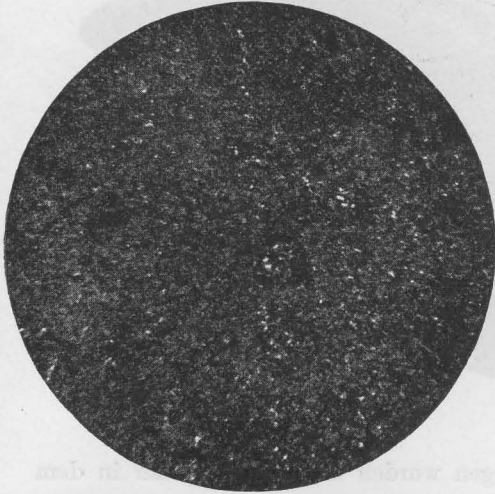
Wichtig für die Qualität und Quantität der Versilberung ist eine zweckmäßige Einhängetechnik und die Wahl eines geeigneten Bades. Über die zweite Frage ist bereits gesprochen worden. An Stelle der ruhenden Bäder werden vielfach die moderneren Wanderbäder angewendet, die neben dem großen Durchsatz den Vorteil wesentlich feinkörnigerer Niederschläge aufweisen. In den Abb. 450 und 451 sind mikroskopische Aufnahmen eines im normalen ruhenden Bade und eines im LPW-Reversierwanderbade hergestellten Silberniederschlags in 200facher Vergrößerung gegenüberstellt.

¹⁾ Siehe S. 299, 361.

Zur Berechnung der eingehängten Warenfläche setzt man im allgemeinen

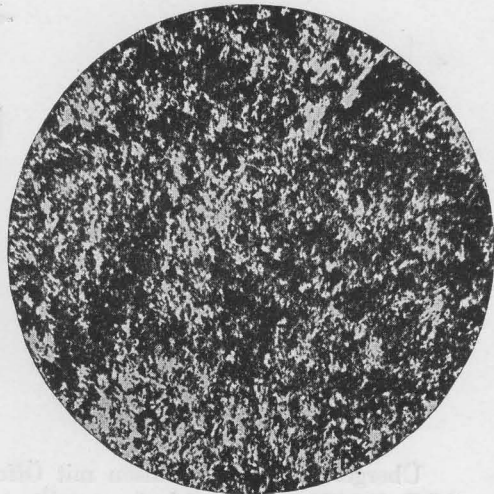
die Oberfläche eines Eßlöffels	= zirka 1,15–1,3 dm ²
„ „ einer Eßgabel	= „ 0,8 dm ²
„ „ eines Dessertlöffels	= „ 0,65 dm ²
„ „ einer Dessertgabel	= „ 0,41 dm ²
„ „ eines Kaffeelöffels	= „ 0,35 dm ² .

Besteckteile werden meist mit einer garantierten Silberauflage versehen, was durch Anbringen eines entsprechenden Stempels zum Ausdruck gebracht wird. So



Im Reversier-Wanderbad hergestellt.

Abb. 450.



In einem normalen Versilberungsbad hergestellt.

Abb. 451.

bezeichnet z. B. die aufgestempelte Zahl 90 eine Auflage von 90 g Silber auf 1 Dtzd. Löffel und 1 Dtzd. Gabeln zusammen und gilt als schwere Versilberung. Für Teelöffel beträgt die entsprechende Auflage 18 g/Dtzd., für Messer 30 g/Dtzd. Neben dieser hochwertigen Versilberung gilt eine Auflage pro Doppeldutzend von 60 g als I. Qualität, eine solche von 40 g als II. Qualität und endlich eine Auflage von nur 20 g als leichte Versilberung.

Diese Auflagemenge darf sich nicht gleichmäßig über die ganze Oberfläche des Besteckteils, z. B. eines Löffels, verteilen, da die Abnutzung ja an den Auflagestellen wesentlich größer ist als an den anderen Stellen des Löffels. Es sind nun die verschiedensten Versuche gemacht worden, um die Silberschicht an diesen Stellen zu verstärken, und fast jede Besteckfabrik hat hierfür ihr eigenes, vielfach patentiertes Verfahren entwickelt. Da die Mannigfaltigkeit der Lösungen interessant ist, sollen einige hier besprochen werden.

Zwei Gruppen sind prinzipiell zu trennen, nämlich die mechanische und die galvanische Verstärkung.

Die mechanische Verstärkung wird in der Weise vorgenommen, daß zugleich mit dem Stanzen der flachen Brandel in diese an den Verstärkungsstellen Löcher eingepreßt werden, in welche ein Silber- bzw. Silberlegierungsplättchen eingelötet

oder eingeschmolzen und beim nachfolgenden Prägevorgang der Form des Gegenstandes angepaßt wird¹⁾⁻³⁾.

Verbreiteter ist die galvanische Verstärkung, für welche mehrere Vorschläge vorliegen. So schützt das DRP. 76975⁴⁾ zwischen Anoden und Besteckteilen angeordnete Blenden aus Isolierstoff mit Aussparungen in der Nähe der zu verstärkenden Stellen.

Auf dem gleichen Prinzip beruht die Abschirmzelle aus Isolierstoff^{5) 6)}, welche die Stromlinien von den nicht zu verstärkenden Stellen abblendet, wobei diese Wirkung durch eine besondere Anodenanordnung unterstützt wird.

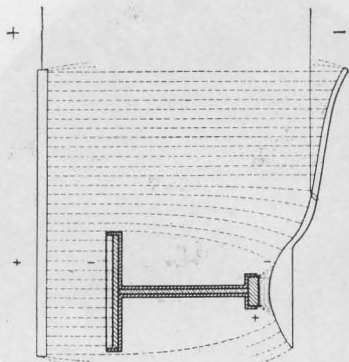


Abb. 452.

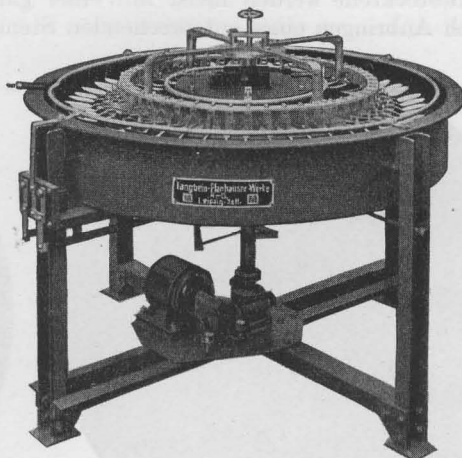


Abb. 453.

Übergestülpte Isolierhüllen mit Öffnungen wurden neuerdings wieder in dem DRP. 603678⁷⁾ unter Schutz gestellt.

Halbmondförmige Schablonen, deren Ränder vom Gegenstand abgehoben sind, um dadurch einen Übergang vom verstärkten zum nicht verstärkten Niederschlag zu schaffen, sind in den DRP. 576099 und 582633⁸⁾ beschrieben.

Das DRP. 455506 des Verfassers vom 15. 11. 1926 schützt, wie in Abb. 452 veranschaulicht, einen Stromliniensammler, der die Stromlinien in einem großen Bereich abfängt und auf kleiner Fläche gegenüber den zu verstärkenden Stellen wieder abgibt. Das Zwischenstück wirkt als Mittelleiter, besitzt also keine äußere Stromzuführung.

Nach DRP. 507623⁹⁾ werden je zwei Besteckteile mit den Innenseiten gegeneinander in Gestellen befestigt und die Anoden so angeordnet, daß sie den zu verstärkenden Rückseiten der Teile gegenüberstehen.

Als sogenannte Scheitelversilberung wird ein besonderer, zum Verstärken der Aufliagestellen eingeschalteter Arbeitsgang bezeichnet, der meist in geschützten

¹⁾ W. MAY, Wald/Rhld.: DRP. 474208 vom 24. 4. 1928 und DRP. 474209 vom 19. 9. 1928.

²⁾ Bremer Silberwarenfabrik: DRP. 495832 vom 6. 3. 1928.

³⁾ KALTENBACH, Altensteig: Schwz. P. 175089 vom 23. 4. 1934.

⁴⁾ Vom 30. 7. 1893; Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen.

⁵⁾ Württembergische Metallwarenfabrik, Geislingen: DRP. 384285 vom 19. 7. 1922; DRP. 577747 vom 16. 3. 1927; DRP. 563435 vom 20. 12. 1930.

⁶⁾ C. HOF, Eßlingen: DRP. 463861 vom 23. 10. 1926.

⁷⁾ Vom 23. 8. 1930; H. PASCH, Solingen.

⁸⁾ Vom 15. 9. 1928 und 19. 12. 1929; H. KRÜGER, Karlsruhe.

⁹⁾ Vom 6. 6. 1928; O. KALTENBACH, Altensteig.

Spezialvorrichtungen durchgeführt wird. So schützt z. B. das DRP. 546100¹⁾ einen kastenähnlichen Verdränger, der mit unten angeordneten Anoden auf- und abbewegt wird und dadurch ein gutes Durchmischen des Elektrolyten herbeiführt.

In einer Vorrichtung nach DRP. 601934²⁾ werden die Löffel und Gabeln mit der Auflagefläche nach unten in Gestelle eingelegt, die mit Hilfe einer Kurvenscheibe soweit aus dem Bade gehoben werden, daß sich nur die Auflegestellen in der Badlösung befinden, und dann wiederum zur Versilberung des ganzen Löffels

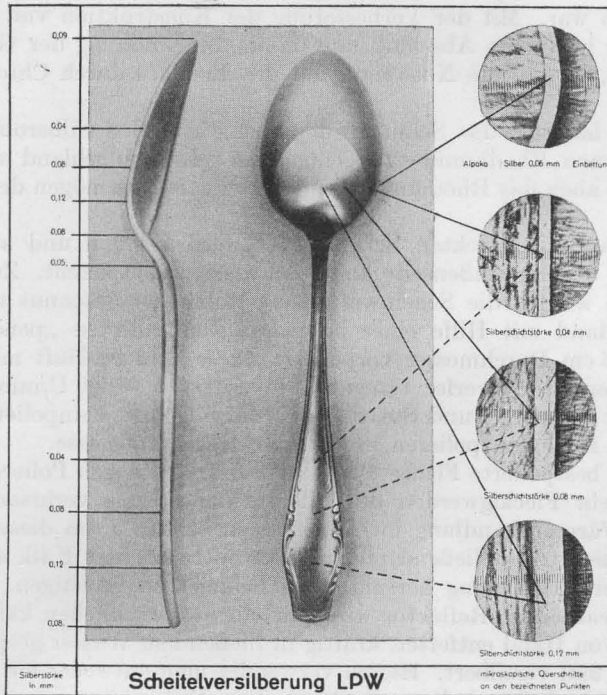


Abb. 454.

eingetaucht werden können. Durch die Kurvenscheibe wird gleichzeitig die Stromstärke reguliert.

Mit dem DRGM. 1217811 besaß die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G. den Schutz des sogenannten LPW-Scheitelversilberungs-Ringbades (Abb. 453), mit dessen Hilfe die Verstärkung der Auflegestellen in verhältnismäßig kurzer Zeit zu erreichen ist. Auch hier ist kein Absatz an den Rändern der Verstärkung sichtbar. Die Wirkung dieser Art Scheitelversilberung ist an den Schliffbildern der Abb. 454 gut zu sehen. Die sichtbare Trennungslinie, die die Stärke des Niederschlages in den Mikroaufnahmen erkennen läßt, ist durch eine eigens für diese Aufnahme eingeschaltete Zwischenverkupferung von wenigen Sekunden Dauer hervorgerufen. Sonst ist bei der äußerst feinkörnigen Struktur des Niederschlages eine Trennungslinie nicht zu erkennen.

Auf die galvanische Verstärkung wird in gleicher Weise wie bei der mechanischen Verstärkung durch entsprechende Formgebung der Brandel Rücksicht genommen³⁾.

¹⁾ Vom 9. 12. 1930; H. KRAUSE, Gmünd.

²⁾ Vom 21. 5. 1933; C. F. HUTSCHENREUTER, Aue.

³⁾ Hanseaten-Binderwerk GmbH., Bremen: DRP. 545543 vom 15. 8. 1930.

2. Versilberung von Reflektoren.

Das hohe Reflexionsvermögen des Silbers ist die Ursache dafür, daß die Versilberung von Reflektoren sich zu einem bedeutenden Anwendungsgebiet der Versilberung entwickeln konnte. Mit der Einführung der galvanischen Abscheidung des Chroms schien es, als könnte hierdurch das Silber verdrängt werden, weil das Chrom wohl zunächst an Reflexionskraft das Silber nicht erreichte, gegen das dem Silber eigentümliche Anlaufen jedoch beständig und damit jenem nach einiger Zeit im Glanz überlegen war. Mit der Verbesserung der Konstruktion von Scheinwerfern gelang auch der luftdichte Abschluß und damit die Erhöhung der Glanzbeständigkeit des Silbers, so daß die Notwendigkeit des Ersatzes durch Chrom nicht mehr besteht.

In Amerika hat sich das Schützen der hochglänzenden Silberoberfläche durch einen hauchdünnen Rhodiumüberzug eingeführt. In Deutschland verzichtet man noch darauf, da auch das Rhodium in seinem Reflexionsvermögen dem Silber nicht gleichkommt.

Die aus Messing gedrückten Scheinwerfer werden innen und außen gut vorgeschliffen, was auf der Außenseite keine Schwierigkeiten macht. Zum Bearbeiten der Innenfläche werden die Scheinwerfer auf Holzfutter gespannt und nach Ausschleifen von Hand mit Hilfe einer besonders konstruierten „pendelnden“ Filzscheibe von 5–6 cm Durchmesser vorgepoliert. Diese Scheibe läuft mit 2000 U/min, während das den Scheinwerfer tragende Holzfutter 500–600 U/min macht. Vorgepoliert wird mit Schmirgel und Stearinöl, darauf folgt das Feinpolieren mit Tripelmasse und das Hochglanzpolieren mit weißer Hochglanzmasse.

Da auch die bestpolierte Fläche Poren aufweist, in die sich Poliermasse einsetzt, welche später ein Fleckigwerden des Silberniederschlags verursacht, folgt dem Polieren eine Wärmebehandlung im Trockenofen bei 200°, um diese Poliermassenreste zu entfernen. Anschließend poliert man nochmals mit Kalk auf Hochglanz, um den von der Erwärmung herrührenden Schleier zu beseitigen.

Der so vorgearbeitete Reflektor wird mit einem der üblichen kalkhaltigen Entfettungsmittel von Hand entfettet, kräftig in fließendem Wasser gespült, verquickt, wieder gespült und versilbert. Hierzu verwendet man entweder ein Bad mit 25 g/l Silber und 12–14 g/l Cyankalium, wodurch eine Expositionszeit von etwa 60 Minuten nötig wird, oder man versilbert in einem Bade mit 35–60 g/l Cyankalium und kann dann Stromdichten bis zu 1,5 A/dm² anwenden. Hierdurch läßt sich die Gesamtversilberungsdauer auf 10–15 Minuten abkürzen.

Während des Versilberns wird die Außenfläche mit Lack abgedeckt. Der Silberniederschlag wird nach etwa der halben Versilberungszeit durchgekratzt, fertig versilbert und wiederum durchgekratzt. Dann trocknet man ihn mit feinen Hartholzspänen und poliert an der Schwabbelzscheibe. Der hierbei erhaltene Glanz ist jedoch für diesen Verwendungszweck noch nicht geeignet. Es ist deshalb nötig, den Scheinwerfer wieder auf das Holzfutter zu spannen und auf einer Spezialmaschine feinzupolieren.

Da auch in diesem Industriezweig die einzelnen Fabriken ihre Spezialverfahren entwickelt haben, soll der hier beschriebene Arbeitsgang lediglich als Beispiel aufgefaßt werden.

3. Die Versilberung von leonischen Drähten.

Auch dieses Anwendungsgebiet ist recht umfangreich. Da es eng mit der Vergoldung zusammenhängt, ist darauf im Kapitel „Gold“ näher eingegangen worden.

VI. Die Anlaufbeständigkeit der Silberniederschläge.

1. Das Anlaufen des Silbers.

Wohl das größte Problem der Silberwarenindustrie bildet die Verhinderung des Anlaufens der versilberten oder Silbergegenstände. In der Luft sind meist geringe Mengen Schwefelwasserstoff vorhanden oder staubförmige Kohleteilchen, die an die Oberfläche des Silbers gelangen und dieses an seiner „Achillesferse“ treffen. Denn so wenig Silber sonst von chemischen Agenzien angegriffen wird, so leicht reagiert es mit Schwefelverbindungen, mit denen es die unter dem „Anlaufen“ verstandene Schicht von Schwefelsilber (Silbersulfid) bildet. Da das unschöne Aussehen solches ungeputzten Silbers aber für Werbezwecke ungeeignet ist, müssen Mittel und Wege gefunden werden, um der Silberoberfläche eine gewisse Anlaufbeständigkeit zu verleihen. Über die in dieser Richtung eingeschlagenen Wege hat 1935 E. RAUB¹⁾ berichtet. Es kann vorweggenommen werden, daß eine Patentlösung noch nicht gefunden worden ist, wenn auch einzelne der Methoden sich einen gewissen Eingang in die Praxis verschaffen konnten.

Man kann grundsätzlich, wie es in ähnlicher Weise auch RAUB tut, vier Gruppen von Methoden unterscheiden, nämlich

1. das Lackieren,
2. das Passivieren der Oberfläche,
3. das galvanische Abscheiden eines Metalls auf dem Silber,
4. das Umwandeln der Silberoberfläche in eine anlaufbeständige Legierung, durch Abscheidung einer solchen oder Diffusion.

2. Lackieren.

Diese älteste Methode des Schutzes dürfte wohl auch heute noch die verbreitetste sein, obwohl sie nur für Ziergegenstände in Frage kommt, die nicht mit warmen Speisen in Berührung kommen und keiner mechanischen Beanspruchung unterliegen. Soweit geeignete, sich nicht verfärbende Lacke verwendet werden, von denen eine große Zahl auf dem Markte ist, wird ohne Beeinträchtigung des Glanzes ein Schutz tatsächlich erreicht, vorausgesetzt, daß die Behandlung vorschriftsmäßig durchgeführt wurde. Einwandfreies Spülen und Trocknen ist Vorbedingung hierfür, damit nicht später eingeschlossene Badreste zu Verfärbungen und punktförmigen Korrosionsstellen in den Niederschlägen führen. Das Lackieren wird auf dem Wege des Spritzens oder Tauchens vorgenommen. In beiden Fällen spielt die Viskosität des Lackes eine große Rolle. Er darf nicht zu schnell eintrocknen, damit keine Tropfen sichtbar bleiben, zu starke Verdünnung dagegen würde beim Abschleudern zu ungenügender Schichtdicke führen. Beim Tauchen erreicht man die Gleichmäßigkeit der Lackschicht dadurch, daß man die Teile eintaucht und außerordentlich langsam aus dem Lack herauszieht. Man bedient sich hierzu eigens konstruierter Vorrichtungen, die eine fast unendlich kleine, vor allem aber konstante Geschwindigkeit einhalten. In manchen Fällen werden auch die getauchten Teile durch Einspannen in eine Zentrifugiervorrichtung und Abschleudern vom überschüssigen Lack befreit.

3. Passivieren der Oberfläche.

Hierher gehört zunächst ein Verfahren, welches in der Bildung von Halogensilber-Deckschichten besteht. Nach E. RAUB¹⁾ hat jedoch eine eingehende Nachprüfung die Unzulänglichkeit der Methode ergeben.

¹⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 8 (1934/5) S. 61/7, 77/84, 105/12.

Nach anderweitigen Versuchen verschiedener Art hat sich als einzig brauchbarer Stoff das Chromat erwiesen, welches dann auch zu einer gewissen praktischen Ausbreitung gebracht werden konnte. Die unter dem Namen „Dr.-FINCKH-Verfahren“ bekannte Behandlungsweise, geschützt durch das DRP. 572342 vom 24. 5. 1931, sieht Tauchen in eine Bichromatlösung mit gewissen Zusätzen vor. Ihr Vorteil liegt darin, daß Farbe und Glanz der Oberfläche nicht beeinträchtigt werden. Natürlich hat auch die dadurch aufgebrachte Schicht den Nachteil, mechanischer Verletzung nur wenig Widerstand bieten zu können.

Auch eine elektrolytische, und zwar kathodische, Behandlung zum Zwecke der Passivierung in angesäuerter Chromsäurelösung wird empfohlen¹⁾. Das Verfahren arbeitet bei 5–7 V mit 1–5 Minuten Behandlungsdauer. Über praktische Bewährung ist jedoch nichts bekannt.

4. Auftragen eines anderen Metalls.

Auf diesem Wege boten sich schon mehr Möglichkeiten, das Ziel zu erreichen, wenn auch dabei meist auf die schöne, warme Silberfarbe verzichtet werden mußte. Dagegen konnte in manchen Fällen eine größere Härte eingetauscht werden. Inwieweit es im einzelnen Falle überhaupt möglich ist, diesen Weg zu wählen, hängt, wie immer, von den Anforderungen ab. Wir sahen oben bereits, daß durch das Auftragen von Rhodium oder Chrom zwar eine anlaufbeständige Schicht erzeugt wird, daß aber gleichzeitig das Reflexionsvermögen sinkt. Der Unterschied würde in der Schmuckwaren- und Tafelgerätefabrikation nicht ins Gewicht fallen, dort verlangt man aber die Silberfarbe.

Das Auftragen von Platinmetallen in — wegen des Preises — äußerst dünner Schichtstärke wird vor allem in Amerika geübt. Über die Abscheidungseinzelheiten ist bei Besprechung der einzelnen Metalle Näheres ausgeführt. Die damit erzielte Anlaufbeständigkeit ist wohl gut, der Schutz jedoch gering, besonders wenn die dünnen Schichten Poren aufweisen.

Das DRP. 496972 vom 22. 10. 1926 der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. ROESSLER, Frankfurt/M. schlägt vor, hauchdünne Zink- oder Cadmiumniederschläge aufzubringen, wodurch einmal die Anlaufbeständigkeit erreicht, dabei aber gleichzeitig der Charakter des Silbers gewahrt werden soll, da das Silber durch die dünnen Schichten durchscheint. Neben der Schwierigkeit, auf profilierten Teilen gleichmäßig dünne Niederschläge abzuschneiden, bestehen Bedenken wegen der eigenen Anlaufgefahr der beiden Metalle, die ihren Glanz auch in trockenen Räumen nur beschränkte Zeit behalten, ein Putzen aber kaum aushalten dürften.

5. Auftragen oder Bilden einer Silberlegierung.

In der Vielzahl der sich hier bietenden Möglichkeiten liegt die Fülle der Vorschläge begründet, welche im genannten Sinne ein Anlaufen des Silbers verhüten sollten. Während man, wie L. E. PRICE und G. J. THOMAS²⁾ zeigten, beim massiven Silber durch Zulegieren von Aluminium oder Beryllium mit anschließender Wärmebehandlung in feuchter Wasserstoffatmosphäre erreichen kann, daß durch Oxidation des Al bzw. Be eine Schutzschicht des betreffenden Oxyds entsteht, ist dieser Weg bei elektrolytischen Silberniederschlägen nicht gangbar, weil Al und Be sich nicht mit abscheiden. Man suchte also andere Metalle, die neben der Erhöhung

¹⁾ Druidenau GmbH., Aue: DRP. 630934 vom 23. 6. 1933.

²⁾ Metal Ind., Lond. 53 (1938) S. 418/9.

der Anlaufbeständigkeit den Niederschlag härter machen sollten. Hierher gehört die altbekannte Verwendung von Cyannickelkalium (nach MARSHALL).

F. C. MATHERS und A. D. JOHNSON¹⁾ untersuchten die Anlaufbeständigkeit von Legierungsniederschlägen, die in Rhodanid-, Thioharnstoff- oder Thiosulfatbädern erhalten wurden. Danach sinkt die Anlaufbeständigkeit mit steigendem Gehalt an Kupfer, Nickel, Eisen, Blei, Cadmium; einzig Zink erhöht die Beständigkeit geringfügig.

Die Abscheidung von Silber-Zink-Legierungen mit 5–20% Zink schützt das DRP. 672696²⁾, welches als Beispiel folgenden Elektrolyten angibt:

Silber als Cyansilberkalium	1– 20 g/l
Cyanzink	50–150 g/l
Cyannatrium	50–350 g/l
Ätznatron	50–250 g/l
Stromdichte	0,15–0,2 A/dm ² .

Von Cadmium wird ein noch höherer Prozentsatz benötigt, um einen Schutz gegen das Anlaufen zu gewähren. 1892 wurden SH. O. COWPER-COLES mehrere Patente³⁾ auf ein Bad erteilt, welches

Silber	4 g/l
Cadmium	86 g/l
Cyankalium	22 g/l

enthält. Die neueren Arbeiten von C. G. FINK und B. G. GERAPOSTOULOU⁴⁾ und E. RAUB⁵⁾ haben jedoch gezeigt, daß eine gleichmäßig zusammengesetzte Legierung nur sehr schwer zu erhalten ist und daß eine Erhöhung der Anlaufbeständigkeit stets auf Kosten von Glanz und Farbe der Niederschläge geht.

Interessant ist der im A.P. 1782092 vom 18. 11. 1930 von D. GRAY, New York, gemachte Vorschlag, eine Legierung von je 50% Silber und Chrom aus einem Bade abzuscheiden, welches neben

Chromsäure	30 g/l
Chromsulfat	5 g/l

mit Silberchromat gesättigt ist. Danach sollen bei 50° und 12–16 A/dm² in fünf Minuten polierfähige Niederschläge abgeschieden werden. Inwieweit derartige Niederschläge tatsächlich zu erhalten und verwendbar sind, ist nicht bekannt.

Die gleichzeitige Abscheidung von Silber mit Platinmetallen stößt, wie G. GRUBE und D. BEISCHER⁶⁾ feststellten, in cyanidischen Lösungen auf unüberwindbare Schwierigkeiten, da sich die Platinmetalle nicht oder nur mangelhaft aus cyanidischer Lösung abscheiden lassen. Dagegen beansprucht die G. Siebert GmbH., Hanau⁷⁾, den Patentschutz auf cyanidische Bäder zur Herstellung von Legierungen des Silbers mit Platinmetallen, worin für den Cyanidgehalt der Bäder, je nach dem Metall, Mindestwerte gefordert werden. So soll die gleichzeitige Abscheidung von Palladium mit Silber bei Anwesenheit von 6 Mol freiem Cyanid pro Mol Palladium möglich sein.

Auch Indium ist als Legierungsbestandteil vorgeschlagen worden (DRP. 602655⁸⁾) Die benötigte große Menge dieses seltenen Metalls steht diesem Verfahren entgegen.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 74 (1938) S. 229/53.

²⁾ Vom 8. 5. 1937: Deutsche Gold- und Silberscheidanstalt vorm. ROESSLER, Frankfurt.

³⁾ E.P. 1391 vom 23. 1. 1892; A.P. 487176 vom 29. 11. 1892.

⁴⁾ Metal Ind., N. Y. 28 (1930) S. 519/21, 562/3.

⁵⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 8 (1934/5) S. 61/7, 77/84, 105/12.

⁶⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 38/45. — ⁷⁾ DRP. 688398 vom 19. 12. 1937.

⁸⁾ = E.P. 359014 vom 11. 7. 1930; Oneida Community Ltd., New York.

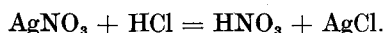
Endlich soll noch auf die Versuche hingewiesen werden, durch Auftragung mehrerer Schichten und anschließende Wärmebehandlung Legierungen zu erzeugen. Ein wirklicher Erfolg ist auch ihnen nicht beschieden gewesen.

VII. Wiedergewinnung des Silbers aus Rückständen.

Wegen des hohen Preises des Silbers ist man bestrebt, möglichst ohne Verlust zu arbeiten. Man wird deshalb sein besonderes Augenmerk auf die Sammlung und Aufarbeitung von Rückständen richten. Wir hatten bereits gesehen, daß im Gange der Versilberung das Spülen der versilberten Teile in einer Wanne vorgenommen wird, die nicht wie andere Spülwannen mit dauerndem Zu- und Abfluß versehen ist. Man spült vielmehr stets in der gleichen Lösung, die sich demzufolge allmählich mit Silber anreichert. Dieses wird nach einigen Monaten ausgefällt und aufgearbeitet. Außer diesen Spülwässern kommen für die Wiedergewinnung Entsilberungslösungen und unbrauchbar gewordene Silberbäder in Frage. Bei der Aufarbeitung ist zu unterscheiden zwischen sauren und cyanidischen Ausgangslösungen.

1. Saure Lösungen.

Die Aufarbeitung von sauren Lösungen, also Entsilberungsbeizen, ist verhältnismäßig einfach durchzuführen. Als Grundlage dient die bekannte Umsetzung von löslichen Silbersalzen (Sulfat oder Nitrat) mit Salzsäure zu Silberchlorid, die wir bei der Chlorsilberdarstellung kennengelernt haben:



Dieses Salz ist schwer löslich in Säuren, löslich in Ammoniak. Erhält man also bei Zusatz von Salzsäure zu einer sauren Lösung einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen in Ammoniak lösen läßt, so ist Silber vorhanden. Fällt kein Niederschlag aus, so ist dies ein Zeichen für die Abwesenheit von Silber. Mit Hilfe dieser Reaktionen kann man sich leicht davon überzeugen, ob eine Ausfällung vollständig war, indem man nach Absetzen oder Abfiltrieren des Niederschlages die überstehende klare Lösung auf die beschriebene Weise prüft.

Die Ausfällung des Silbers als Chlorid wird in der Weise vorgenommen, daß man die zu entsilbernde Lösung zunächst mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Liegt eine konzentrierte Schwefelsäurelösung vor, so ist zu beachten, daß diese in dünnem Strahl in das Wasser gegossen werden muß (nicht umgekehrt!), während zu andersartigen Lösungen das Wasser zugegeben werden kann. Zu dieser verdünnten Lösung setzt man nun solange Salzsäure zu, als sich noch ein weißer Niederschlag bildet. Nach dem Absitzen, das einige Stunden in Anspruch nimmt, prüft man die überstehende Lösung auf die oben beschriebene Weise, ob sie völlig silberfrei ist. Ist sie es, so kann sie vorsichtig abgehebert und weggegossen werden. Ist sie es nicht, so ist die Salzsäurezugabe fortzusetzen. Nach dem Abhebern füllt man das Gefäß mit Leitungswasser auf und rührt mehrmals gut durch, um die am Niederschlag haftenden Säuremengen herauszuwaschen. Diese Behandlung — Wasser zugeben, waschen, absetzen lassen, abhebern — wird so oft wiederholt, bis das Wasser säurefrei ist, blaues Lackmuspapier also nicht mehr rötet.

Die Umarbeitung des so erhaltenen Chlorsilbers auf Feinsilber läßt man zweckmäßig durch eine Scheideanstalt vornehmen, der man das getrocknete Salz einschickt. Will man dagegen das Chlorsilber zum Neuansatz von Silberbädern verwenden, so kocht man es einige Zeit mit Königswasser aus, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen, wäscht bis zur Säurefreiheit und bewahrt es bis zur Verwendung in einer dunklen Flasche unter Wasser auf.

2. Cyanidische Lösungen.

Die Aufarbeitung von silberhaltigen Cyanidlösungen, also verbrauchten Silberbädern und Spülwässern, ist nicht so einfach durchzuführen, weil die Zugabe von Salzsäure zu Cyanidlösungen wegen der damit verbundenen Blausäureentwicklung nur bei Vorhandensein eines gut ziehenden Abzuges vorgenommen werden darf. Es ist hierbei größte Vorsicht am Platze, da äußerst geringe Mengen dieses eingeatmeten Giftes bereits tödlich wirken können. Wählt man diesen Weg trotzdem, so muß die Säurezugabe mit Lackmuspapier kontrolliert werden, damit tatsächlich die saure Reaktion der Badlösung erreicht wird. Es bildet sich nämlich sofort bei Säurezusatz ein Niederschlag, der zum Teil aus Cyansilber besteht, welches nach Zerstörung des Komplexes nicht mehr in Lösung gehalten wird. Das Durchkochen des Niederschlages mit Königswasser empfiehlt sich hier schon zur völligen Umsetzung des Cyansilbers.

Hat man die Möglichkeit, ohne große Kosten die silberhaltigen Lösungen einzudampfen, so kann man den trockenen Rückstand einer Scheideanstalt zum Umarbeiten einschicken.

Bequemer ist es, das Metall aus den Cyanidlösungen auszufällen. Es ist möglich, aber unwirtschaftlich, sich hierzu des elektrischen Stromes zu bedienen, wobei man mit Kohleanoden und Eisenkathoden arbeitet. Billiger ist es auf jeden Fall, mit Hilfe eines unedleren Metalls das Silber auf elektrochemischem Wege als Pulver niederzuschlagen.

Gut eignet sich hierzu Zinkstaub, den man der Lösung in kleinen Anteilen zugeibt. Die Umsetzung wird durch häufiges und gründliches Umrühren beschleunigt. Da das ausgefällte Silber mit Zinkstaub vermenget ist, muß man den gewaschenen Schlamm mehrmals kräftig mit verdünnter Salzsäure auskochen, um alles Zink zu lösen.

Den getrockneten Silberschlamm läßt man entweder von einer Scheideanstalt gegen Anodensilber umtauschen, oder man löst ihn in Salpetersäure und fällt das Silber aus der so erhaltenen Silbernitratlösung in bekannter Weise mit Salzsäure als Chlorsilber.

A. WOGRINZ empfiehlt für die Ausfällung an Stelle von Zinkstaub die Verwendung von Leichtmetallpulver, nachdem die Lösung mit Ätznatron versetzt wurde.

An Stelle der Fällsubstanz in Staubform kann man nach STOCKMEIER auch Zinkbleche oder besser miteinander verbundene Zink- und Eisenbleche in die Lösung einhängen. Während sich das Silber am Zinkblech leicht festhaftend abscheidet, fällt es im zweiten Falle stets pulvrig aus. Da das Silberpulver oft Kupfer enthält, löst man es in warmer konzentrierter Schwefelsäure und zementiert es durch eingehängte Kupferstreifen wieder aus. Das erhaltene Silber ist völlig rein und kann leicht gelöst und umgearbeitet werden. Die Ausfällung erfolgt quantitativ, d. h. es wird das gesamte in Lösung befindliche Silber ausgeschieden.

Ist der Anfall an zu entsilbernden Laugen sehr groß, d. h. sind die Spülwässer stark silberhaltig, so daß sich ein direktes Aufarbeiten lohnt, ohne erst längere Zeit das Silber sich anreichern zu lassen, so leitet man, wie von F. K. SAVAGE¹⁾ beschrieben, die Flüssigkeit durch ein mit reinen, entfetteten Zinkspänen beschicktes Gefäß, wie in der Abb. 455 skizziert. Hierin wird das Silber vollständig auszementiert und von Zeit zu Zeit aufgearbeitet.

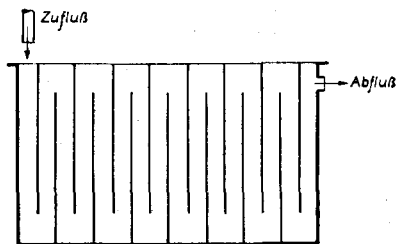


Abb. 455.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 160.

Endlich sei noch die Möglichkeit erwähnt, das Silber als Silbersulfid (Schwefelsilber) durch Zusatz von Schwefelammon auszufällen. Das Verfahren ist bei Lösungen von sehr geringem Silbergehalt vorteilhaft. Das ausgefällte Silbersulfid wird nach dem Auswaschen in Salpetersäure zu Nitrat gelöst und als Chlorsilber gefällt.

11. Gold.

I. Allgemeines.

1. Einleitung.

Soweit unsere Überlieferung zurückreicht, nimmt Gold seine Stellung als König der Metalle ein. Wenn man wohl auch zunächst Schalen und Schmuckwaren aus massivem Gold fertigte, kamen doch bereits die Ägypter darauf, Holz und Metall mit Gold zu verkleiden und auf diese Weise wertvoller zu machen. Im Alten Testament wird von den mit Goldblättchen verzierten Bundesladen gesprochen, ein Zeichen dafür, daß man die Kunst des Goldschlagens damals schon beherrschte. Leider übermittelt uns die Überlieferung wenig Einzelheiten über die angewendeten Verfahren. Auch heute noch wird das Gold meist zu Schmuckwaren verarbeitet, wenn auch seine Eigenschaften zu einer Reihe anderer, rein nützlicher Anwendungsmöglichkeiten geführt haben.

2. Eigenschaften des Goldes.

Die Tatsache, daß Gold weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen an der Luft, noch in feuchter Luft oxydiert und auch von Schwefelverbindungen nicht angegriffen wird, seine absolute Anlaufbeständigkeit also, hat zu seiner großen Beliebtheit in der Schmuckwarenindustrie, aber auch überall da geführt, wo es darauf ankommt, Teile gegen bestimmte chemische Einflüsse unempfindlich zu erhalten.

Mit der Beständigkeit gegen Sauerstoff und Schwefelwasserstoff verbindet Gold eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen die Angriffe der meisten Säuren. Es wird von einfachen Säuren (mit Ausnahme der Selenensäure¹⁾) nicht angegriffen, sondern nur von Säuregemischen, welche Chlor entwickeln, wie Königswasser (welches seinen Namen daher hat, daß es als einziges den König der Metalle löst) und Chromsäure-Salzsäure-Mischung. Auch in Kalium- oder Natriumcyanidlösungen ist Gold löslich, wovon bei der Erzlaugung Gebrauch gemacht wird.

Gold ist von noch geringerer Härte als Silber, es besitzt dabei aber eine bedeutende Festigkeit. Härte und Festigkeit lassen sich durch Zulegieren von Silber oder Kupfer steigern. Es ist das dehnbarste aller Metalle, man kann es zu dünnsten Blättchen (Blattgold) ausschlagen und zu dünnsten Drähten ziehen.

Seine Farbe ist ein sattes Gelb. Durch Silberzusatz wird sie über fahlgelb nach grünlichgelb verschoben, durch Kupfer nach rotgelb. Als Pulver gefälltes Gold ist rotbraun und glanzlos, nimmt aber beim Drücken mit dem Polierstahl Farbe und Glanz des geschmolzenen Goldes an. Von allen Goldmünzen sind die holländischen Dukaten die goldreichsten und zeigen deshalb die reinste Goldfarbe. Sie erfreuten sich aus diesem Grunde großer Beliebtheit bei den Galvanisierenden, die ihre Bäder aus Gold selbst bereiteten. Darauf deuten die heute noch gebräuchlichen Gehaltsbezeichnungen für Goldbäder hin ($\frac{1}{1}$ Dukaten = 3,45 g/l Feingold).

Das als Muschelgold oder Malergold im Handel vorkommende Gold, welches zum Malen und zum Ausbessern kleiner Fehler in der Vergoldung dient, ist durch

¹⁾ O. J. SIZELOVE: Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 204/5.

Zerreiben der Abfälle von der Fabrikation des Blattgoldes mit Wasser, verdünntem Honig oder Gummiwasser hergestellt. Man erhält es auch, wenn man eine Goldlösung durch Antimonchlorid fällt, den Niederschlag mit Barytwasser verreibt, dieses mit Salzsäure extrahiert und das Goldpulver nach dem Auswaschen mit einer Gummi-arabicum-Lösung zusammenreibt.

3. Die verschiedenen Vergoldungsverfahren.

Für das Auftragen des Goldes auf leitende Flächen existieren die verschiedensten Verfahren, deren bekannteste in ihren Grundzügen kurz geschildert werden sollen.

a) **Die Feuervergoldung** war schon im Altertum bekannt, sie ist wohl eines der ältesten Veredlungsverfahren überhaupt. Im Jahre 1603 wußte man bereits, daß man Eisen und Stahl vorverkupfern muß, um sie nachträglich feuervergoldet zu können.

Der Gang der Feuervergoldung ist folgender: Man stellt zunächst „Queckgold“ (Goldamalgam) her, indem man feinverteiltes Gold mit Quecksilber schüttelt. Das Eintragen der Goldschnitzel oder des Goldpulvers in das Quecksilber geschieht unter Erwärmen. Das überschüssige Quecksilber wird durch ein Leder abgeseiht. Die aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehenden oder mit einer solchen Schicht überzogenen Teile werden dekapiert und in der sauren Quickbeize, also mit Quecksilberniträt, verquickt. Dann bestreicht man sie mit dem Goldamalgam, welches man gut verteilt. Hierauf wird der Gegenstand unter einem Abzug vorsichtig erwärmt, damit das Quecksilber verdampft. Das Gold bleibt zurück und kann gekratzt oder mit dem Blutstein poliert werden.

Die Gefährlichkeit dieses Prozesses infolge der Giftigkeit des verdampfenden Quecksilbers hat zu einer Reihe behördlicher Maßnahmen geführt, die die Verbreitung dieses Verfahrens stark einengten, bedingt auch durch die Tatsache, daß es durch den Verbrauch an Quecksilber und Gold äußerst kostspielig ist. Der auf diese Weise erzeugte Überzug wurde seiner fahlen Farbe wegen vielfach galvanisch nachvergoldet, bis die galvanische Vergoldung überhaupt an die Stelle der Feuervergoldung trat. Auch durch Verwendung eines kupfer- bzw. silberhaltigen Amalgams suchte man die Farbe nach der gewünschten Richtung hin zu verändern.

Da man durch das übliche, mehrfach hintereinander folgende Abrauchen mit Goldamalgam einen sehr soliden Goldüberzug erzielte, wurden Gitterornamente, Blitzableiterspitzen und ähnliches feuervergoldet. Die Haltbarkeit war drei- bis viermal so groß wie die der für die gleichen Zwecke als Ersatz verwendeten Blattvergoldung. Alle Gegenstände, deren Ausmaße es zulassen, können heute mit dem gleichen Erfolg galvanisch vergoldet werden, da man es ja durch Veränderung der Expositionszeit in der Hand hat, den Niederschlag mehr oder weniger dick aufzutragen. Die jahrzehntelangen Erfahrungen in der galvanischen Vergoldung haben die anfänglichen Mängel rasch beseitigen lassen, so daß auch die Meinung ROSELEURS, der den Schutzwert und die Beständigkeit der galvanischen Vergoldung noch nicht anerkannte, heute als widerlegt gelten kann.

Auch Degen, Säbelgriffe, Gefäße und Uniformknöpfe wurden sehr lange feuervergoldet, da man besonders im Ausland die Haltbarkeit der Färbung schätzte. Zum Teil ist für die genannten Zwecke an die Stelle des feuervergoldeten Schwermetalls heute das goldartig gefärbte eloxierte Aluminium getreten, was zugleich eine Kosten- und Gewichtersparnis bedeutet.

b) **Die Blattvergoldung** beruht darauf, daß man das zu Blättchen ausgeschlagene Gold mit einem Zwischenmittel, wie Ölfarbe, Bernsteinfirnis oder dergleichen, auf die zu vergoldende Fläche aufbringt und mit Bürsten festschlägt.

e) **Die mechanische Goldplattierung**, das **Double**, gehört eigentlich nicht hierher, da sie vor der Bearbeitung des Metalls zu fertigen Gegenständen vorgenommen wird. Sie sei hier erwähnt, da sie oft als Konkurrenz der galvanischen Vergoldung auftritt. Das Gold wird auf das Grundmetall aufgeschweißt und aufgewalzt. Nur mechanisch plattiertes Gold darf die Bezeichnung **Double** führen. In der Schweiz wurde bereits vor Jahren verfügt, daß die goldplattierten Gegenstände neben dem Stempel „**Plaqué d'or**“ den Buchstaben **G** (**Galvano**) oder **L** (**laminé, gewalzt**) eingraviert erhalten sollten. Gegen eine solche Unterscheidung ist nichts einzuwenden. Unverständlich dagegen ist es, daß man, wie im deutschen Edelmetallhandel geschehen, ein Gütezeichen „**Laurin**“ einführt, welches man für die **Double**waren zuläßt, für die galvanisch plattierten jedoch nicht, besonders, da ein vollwertiger Ersatz für das **Double** in dem **Awidor**verfahren geschaffen worden ist. Nur für den Fall, wo das **Double** versagt, ist die galvanische Vergoldung einbezogen: für die Herstellung von Granatstein-Schmuck aus goldplattiertem Silber. Eine Änderung dieser 1934 getroffenen Anordnung konnte bis heute nicht herbeigeführt werden.

Wie die auf beide Arten erhaltenen Überzüge zu unterscheiden sind, wird weiter unten geschildert.

d) Zu den nicht galvanischen Verfahren gehört auch die **Anreibevergoldung**, auch **kalte Vergoldung** genannt, welche heute noch auch im galvanotechnischen Gewerbe angewendet wird, um schadhafte Stellen in einem Goldüberzug auszubessern. Das Verfahren soll in Deutschland erfunden worden sein und kam 1648 nach England. Es ist auf Kupfer, Kupferlegierungen und Silber durchzuführen. Man löst hierzu 2–3 g Goldchlorid in möglichst wenig Wasser, dem man 1 g Salpeter zugesetzt hat. In diese Lösung taucht man Leinwandläppchen, läßt sie abtropfen und an einem dunklen Ort trocknen. Die Läppchen werden dann bei mäßiger Hitze zu Zunder verkohlt, wobei das Gold-(3)-chlorid teils zu Gold-(1)-chlorid, teils zu fein verteiltem, metallischem Gold reduziert wird. Diesen sogenannten Goldzunder reibt man in einem Porzellanmörser fein. Zur Vergoldung befeuchtet man einen angekohlten Korken ein wenig mit Essig oder Salzwasser, taucht ihn in den Goldzunder und reibt damit unter ziemlichem Druck die gut entfetteten Flächen des zu vergoldenden Gegenstandes. Die aufgebrachte Goldschicht kann mit dem Stein poliert werden. Will man eine rötliche Vergoldung erhalten, so setzt man der Goldlösung $\frac{1}{2}$ g Kupfernitrat zu.

Gegenstände aus Zink oder verzinkte Teile kann man nach **MARTIN** und **PEYRAUD** in der Weise vergolden, daß man einen Brei aus cyankalischer Goldchloridlösung und Schlämmkreide mit einem Korken, Lederlappen oder Pinsel aufträgt.

e) **Die galvanische Vergoldung**, von der wir hier ausführlich zu sprechen haben, verbindet den Vorteil der vorher festzulegenden Schichtdicke, also der Sparsamkeit, mit einer ansprechenden und nach Belieben zu verändernden Farbe. Sie und die Eintauch- und Kontaktvergoldung werden als nasse Verfahren bezeichnet und stammen sämtlich aus neuerer Zeit.

f) **Vergoldung durch Elektrodenzerstäubung**. Der Vollständigkeit halber sei dieses Verfahren noch erwähnt, das wegen seiner komplizierten und teuren Apparatur nur für wenige besondere Teile, bei denen die Kosten keine Rolle spielen, in Frage kommen dürfte, und dem deshalb ein Eingang in die Praxis größeren Maßstabes versagt bleiben wird.

Diese Art Vergoldung beruht auf einer Zerstäubung von Gold im Vakuum unter Anwendung hochgespannter Wechselströme. Die mit außerordentlicher Geschwindigkeit auftreffenden Goldteilchen bilden auf dem Gegenstand einen glänzenden und festhaftenden Überzug, der große Ähnlichkeit mit **Double** besitzt.

4. Erkennen und Unterscheiden von Goldüberzügen.

Um zu erkennen, ob ein Gegenstand vergoldet ist, reibt man ihn mit einer breiten Fläche auf einem sorgfältig gereinigten Probierstein ab. Das im Strich befindliche Metall löst sich, soweit es kein Gold ist, beim Behandeln mit reiner konzentrierter Salpetersäure auf, während Gold zurückbleibt. Kleine Teile kann man auch entfetten und im Reagenzglas mit chlorfreier Salpetersäure übergießen. Das Grundmaterial löst sich dabei auf. Selbst bei dünnster Vergoldung bleiben deutlich erkennbare Goldflitter auf dem Boden des Glases zurück.

Um zu unterscheiden, ob man einen galvanisch oder auf dem Wege der Feuervergoldung erzeugten Niederschlag vor sich hat^{1) 2)}, schlägt man den gleichen Weg ein. Man löst den Gegenstand in Salpetersäure auf und unterzieht die zurückbleibenden Goldblättchen einer näheren Betrachtung. Sind sie auf der äußeren und inneren Seite völlig gleich goldglänzend, so liegt galvanische Vergoldung bzw. Vergoldung auf nassem Wege mit oder ohne Strom vor. Sind sie dagegen an der unteren Seite bräunlich matt und dunkel, so handelt es sich um Feuervergoldung. Nach BARRAL beruht der Unterschied darauf, daß das Goldamalgam an der Berührungsfläche mit Cu oder Ag ein Doppelamalgam bildet, welches an dem Häutchen haften bleibt. Löst Salpetersäure die anderen Metalle heraus, so bleibt eine braune Schicht feinverteilten Goldes zurück. Gießt man die Blättchen vorsichtig auf eine nicht entfettete Glasplatte, so daß sie auf dieser ausgebreitet festhaften, so kann man die Platte gegen das Licht halten oder unter dem Mikroskop betrachten. Bei der Feuervergoldung scheinen die Goldblättchen leicht durchlöchert, was bei galvanischer Vergoldung nicht der Fall ist.

Die Unterscheidung zwischen Doublé und Galvanogold³⁾ ist wichtig, da beide Begriffe gesetzlich festgelegt sind und ihre Einhaltung kontrolliert werden muß. Während bei Halbfabrikaten bereits eine Röntgenprüfung zum Ziele führt, ist es bei Fertigfabrikaten nötig, den Gegenstand zu zerschneiden und ein Schliffbild herzustellen, das dann mikroskopisch ausgewertet werden kann. Diese Art der Unterscheidung wird dadurch möglich, daß beim Doublé schon das Halbzeug mit der Goldauflage versehen wird, während man erst die fertigen Teile galvanisch vergoldet. Es scheidet sich also an nahe zusammenliegenden Stellen, wie z. B. an den Berührungsstellen von Kettengliedern, im galvanischen Bade kein Gold ab. Im Gegensatz dazu weisen bei Doublé Schnittkanten und Lötstellen keinen oder, im Falle galvanischer Nachvergoldung, einen im Vergleich zu dem übrigen Gegenstand nur geringen Goldüberzug auf.

II. Einiges über Anfänge und Entwicklung der „nassen“ Vergoldung.

Im Verhältnis zu anderen Metallen hat sich das Überziehen von Metallen mit Silber und Gold schon frühzeitig Eingang in die Praxis verschafft, und zwar aus mehreren Gründen. Einmal war infolge des edlen Charakters des Goldes die Ausfällung leicht zu bewerkstelligen, dann aber lockte wegen des Gewinnes der Ersatz rein goldener Teile durch solche, die nur einen dünnen Goldüberzug aufwiesen.

Nachdem BRUGNATELLI⁴⁾ im Jahre 1805 silberne Medaillen in ammoniakalischer Goldlösung vergoldet hatte, vergingen einige Jahrzehnte, bis um das Jahr 1840 in verschiedenen Ländern die dort eingeführten Verfahren veröffentlicht wurden. Über die Entwicklung in England berichtete J. HAMEL⁴⁾ sehr anschaulich. Sie lag

¹⁾ BARRAL: Dingers polytechn. J. 105 (1847) S. 32/4 (aus C. R. Acad. Sci., Paris, Mai 1847, Nr. 18).

²⁾ G. BUCHNER: Hilfsbuch für Metalltechniker (SV.).

³⁾ E. RAUB: Metallwarenind. 32 (1934) S. 115/8.

⁴⁾ J. HAMEL: Dingers polytechn. J. 105 (1847) S. 350/8 (aus Philosophical Magazine 1805).

in den Händen der Vettern ELKINGTON in Birmingham. Der Bericht ist besonders deshalb interessant, weil er zeigt, welche Möglichkeiten sich zu jener Zeit den „Patentrittern“ boten. Danach stellten die Vettern GEORGE RICHARD und HENRY ELKINGTON die Brillenfabrik des Vaters von GEORGE RICHARD ELKINGTON allmählich auf Vergoldung um und nannten sich „Water Gilders“, Wasservergolder. Als sie dann sahen, daß die Leute, welche die zu vergoldenden Teile aus Neusilber u. dgl. herstellten, recht gute Geschäfte machten, nahmen sie MASON in ihre Firma auf und begannen ebenfalls die Fabrikation von Neusilberartikeln, die dann entweder im Sud oder mit Strom versilbert bzw. vergoldet wurden. Die Firma Elkington, Mason & Co. beschäftigte damals 300 Arbeiter.

Wie HAMEL berichtet, hatten ELKINGTONS zunächst 1834 mit ammoniakalischer Goldlösung gearbeitet. Auf den Rat von J. WOOLRICH gingen sie 1836 auf Goldlösung mit Kaliumbicarbonat über und erhielten darauf ihr erstes Privileg (24. 6. 1836). Alles dies war einfache Eintauch- oder Sudvergoldung. Auch in Frankreich nahmen sie ein Patent hierauf und ließen dort das Verfahren durch ELAMBERT, den Schwager eines ihrer Gesellschafter, ausüben, der sich dann mit CH. CHRISTOFLE, einem Bijouteriefabrikanten, zusammentat. Später kam noch CAMILLE DE RUOLZ hinzu.

In HAMELS Bericht heißt es dann:

„Anfangs 1840 entschlossen sie sich, um ein Patent auf das Vergolden und Versilbern durch den galvano-elektrischen Strom anzuhalten, ob man gleich damals noch keine praktisch erprobte Methode für diesen Prozeß ausgemittelt hatte. Sie konnten hoffen, während der sechsmonatigen Frist, welche zum Einreichen einer detaillierten Beschreibung des Verfahrens gestattet wird, eine gute Methode kennen zu lernen. Der Zufall wollte auch, daß in Birmingham, gerade noch zur rechten Zeit für sie, eine solche entdeckt ward, welche sie annahmen und die sich sodann von England aus allgemein verbreitet hat. . . . JOHN WRIGHT, Chirurg, fand die Eignung der Cyanverbindungen. ELKINGTONS kauften dies ab, übernahmen es in ihr Patent und erhielten das Siegel am 25. Sept.“

In Frankreich wurde das Verfahren am 29. 9. 1840 patentiert. Die ELKINGTONS übernahmen auch das Patent von J. S. WOOLRICH, dem Sohn des Obengenannten, auf eine magnet-elektrische Maschine.

Über die von Christofle & Comp. in Paris angewendeten Vergoldungsverfahren erschien 1847 eine Beschreibung von I. F. HESSENBERG¹⁾, aus der hervorgeht, daß dort vorzugsweise mit ammoniakalischer Goldlösung gearbeitet wurde. Es konnten Niederschläge verschiedenen Glanzes hergestellt werden. Um z. B. eine Mattvergoldung zu erzielen, wurde in einer Blutlaugensalz enthaltenden cyanidischen Kupferlösung im Sud bei Raumtemperatur vorverkupfert.

Auf dem Kontinent, besonders in Deutschland, war man um die gleiche Zeit noch nicht so weit mit der nassen Vergoldung, es wurde aber fleißig daran gearbeitet. DE LA RIVE²⁾, der schon 1828 vergoldet haben soll, hatte Schwierigkeiten bei der direkten Vergoldung von Eisen und Stahl, die er erst vorverkupferte. R. BÖTTGER³⁾ kam ohne Kupfer aus. Er vergoldete Stahlfedern, die vorher angelassen und in Salzsäure gebeizt wurden. Mit der gleichen Frage beschäftigte sich L. ELSNER⁴⁾. Es gelang BÖTTGER nicht, Weißblech, Zinn und Neusilber galvanisch zu vergolden, Messing und Silber dagegen gut. Er arbeitete mit einer Lösung von etwa 6 g/l Chlorgold. Zur Vergoldung bediente er sich einer galvanischen Zelle, ähnlich dem DANIELL-Element, nur wurde die Kupferzelle mit Goldlösung gefüllt und der Gegen-

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 106 (1847) S. 389.

²⁾ Dinglers polytechn. J. 76 (1840) S. 297.

³⁾ Dinglers polytechn. J. 78 (1840) S. 51/60.

⁴⁾ Dinglers polytechn. J. 80 (1841) S. 144/7.

stand als Elektrode darin befestigt. Es war ihm auch bereits das noch heute übliche Zwischenkratzen bekannt. Seine Arbeitsvorschrift enthielt u. a.: „Eintauchen nie länger als 1 Minute, dann herausnehmen, unter starkem Reiben abtrocknen, wieder eintauchen usw.“

Wie weit man in diesen Jahren der Anfänge schon über die Zusammenhänge bei der Elektrolyse unterrichtet war, zeigt ein Aufsatz von MAXIMILIAN, Herzog von Leuchtenberg¹⁾. Darin heißt es:

„Damit der Goldüberzug in Farbe und Geschmeidigkeit dem reinen Golde gleicht, muß man folgendes kennen: 1. Das quantitative Verhältnis des Goldes zu den Salzen in der Auflösung, 2. das Verhältnis der zu vergoldenden Oberfläche zu der Stärke des galvanischen Stromes und zu der Stärke der Goldauflösung, 3. das Verhältnis der Größe der Oberfläche der Anode zu der zu vergoldenden Oberfläche und zu dem Goldgehalte in 1 Deziliter Auflösung, und endlich 4. das Verhältnis der Größe der Oberfläche der Anode und des zu vergoldenden Gegenstandes zu der Stärke des galvanischen Stromes . . .“

ROSELEUR und LANAUX²⁾ versuchten die giftige Cyanidlösung zu verlassen und, wie bei Silber beschrieben, auf phosphorsaure und schweflige saure Lösungen überzugehen, um eine Gesundheitsschädigung der Arbeiter zu vermeiden.

In Deutschland machte L. ELSNER³⁾ Versuche in gleicher Richtung: er verkupferte in weinsaurer Lösung und vergoldete in Sulfit- oder Ferrocyanidbädern. WERNER SIEMENS erhielt 1842 ein Patent auf ein galvanisches Verfahren zur Vergoldung. Die Kontaktvergoldung wurde 1842 von FRANKENSTEIN in Graz erfunden.

Außer diesen Forschern haben sich in der Folgezeit zahlreiche andere um die Entwicklung der Vergoldung verdient gemacht. Eine ausführliche Würdigung und Besprechung der bis 1913 erschienenen Arbeiten gab F. C. FRARY⁴⁾.

III. Goldbäder.

1. Cyanidbäder.

Im Laufe der Zeit haben sich einige Spielarten der cyanidischen Lösungen herausgebildet, die sich teils durch die Art der Leitsalze, teils durch die zum Ansatz verwendeten Goldverbindungen (Chlorgold, Cyangoldkalium, Knallgold) unterscheiden. Es sollen hier einige Rezepte angeführt werden, die teils aus historischen Gründen, teils auf Grund der genannten Verschiedenheiten interessant sind.

Zur Vergoldung stehen kalte und warme Bäder zur Verfügung. Normalerweise wird man dem warm arbeitenden Bade den Vorzug geben, da dieses Niederschläge von besserem Glanz und feurigerer Farbe liefert. Die anwendbare Stromdichte ist höher, die benötigte Badspannung geringer. Endlich braucht man heiße Goldbäder nicht so metallreich anzusetzen wie kalte, welche mindestens 1,15 g/l Feingold enthalten sollen. Dort, wo sehr große Bäder für besonders große Teile verwendet werden müssen, wird man kalt arbeiten, um die Heizung zu sparen. In manchen Fällen ist auch das langsamere Abscheiden des Niederschlages erwünscht, es hängt dies jedoch ganz von der Art des zu vergoldenden Gegenstandes und der beabsichtigten Wirkung ab. Auch bei teilweise emaillierten oder mit Lack abgedeckten Teilen ist die kalte Vergoldung vorzuziehen.

Heiße Goldbäder werden meist auf wenigstens 50° erwärmt. Die im folgenden gemachten Angaben über Badspannung beziehen sich, soweit nichts anderes erwähnt ist, auf diese Temperatur. Bei wesentlich höheren Temperaturen muß die Badspannung verringert, bei niederen erhöht werden.

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 105 (1847) S. 338/41 (n. Bull. de l'Acad. de St. Petersbourg, Nr. 130).

²⁾ Dinglers polytechn. J. 105 (1847) S. 29/32.

³⁾ J. prakt. Chem. 23 (1841) S. 149/58; 35 (1845) S. 361/81.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 23 (1913) S. 25/61.

Die einfachsten und trotzdem gut arbeitenden Bäder werden aus einer Goldverbindung und der zur Umsetzung und zum Herbeiführen einer guten Leitfähigkeit notwendigen Menge Cyankalium bereitet. So ist z. B. ein altbewährtes Bad zur Warmvergoldung aller Metalle das folgende, welches Niederschläge von feurigem Goldton liefert:

Cyankalium	1 g/l
Chlorgold	1,5 g/l.

Die Badkonstanten sind unter Nr. 1 in der folgenden Tabelle angeführt.

Ein stärker angesetztes Bad zur Kaltvergoldung nach ROSELEUR ist ebenso einfach zusammengesetzt (Bad 2 der Tabelle):

Cyankalium	15 g/l
Feingold als Knallgold	3,5 g/l.

Verstärkt man in diesem Bade den Goldgehalt auf den doppelten Wert bei gleichbleibender Cyankaliummenge, so sollen bei 1 V Badspannung und Raumtemperatur Schichten von 0,1–0,15 mm Stärke erhalten werden können¹⁾, ohne daß ein Zwischenkratzen erforderlich ist.

In konzentrierten Bädern lassen sich selbstverständlich bei Erwärmung höhere Stromdichten anwenden. So kann man in einem Bade aus

Goldecyanid	9,35 g/l
Natriumcyanid	14 g/l

bei Raumtemperatur mit 0,2–0,25 A/dm², bei 50–60° dagegen mit 1,3–1,6 A/dm² arbeiten²⁾.

Diesen einfachen Bädern setzt man nun Fremdsalze zu, die teils eine bessere Leitfähigkeit, teils feinkörnigere Niederschläge herbeiführen sollen. So dient zur leichten Vergoldung billiger Ware folgendes Bad (Nr. 3 der Tabelle):

Chlorgold	0,9 g/l
Cyankalium	0,6 g/l
Natriumphosphat	30 g/l.

O. J. SIZELOVE³⁾ änderte die Zusammensetzung folgendermaßen:

Feingold als Cyanid oder Knallgold . .	2 g/l
Natrium- oder Kaliumcyanid	15 g/l
Natriumphosphat	7,5 g/l.

Nach seinen Angaben werden aus diesem Bade bei Raumtemperatur und niedriger Stromdichte Niederschläge von der Farbe des 16karätigen Goldes abgeschieden, während man bei 55° und höherer Stromdichte die gelbe Farbe des 24karätigen Goldes erhält. Bei 80° wird der Niederschlag rötlich.

Auch die in Silberbädern gemachte Erfahrung, daß Carbonate sich in gewissen Grenzen günstig auf den Ausfall der Niederschläge auswirken, bestätigt sich für die Goldbäder. So liefert ein Bad folgender Zusammensetzung bei Zimmertemperatur feurige, satt gelbe Niederschläge auf allen Metallen (Nr. 4 der Tabelle):

Feingold als Knallgold	2 g/l
Cyankalium	7 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei	10 g/l.

¹⁾ O. J. SIZELOVE: Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 36.

²⁾ Synthet. appl. Finishes 6 (1936) S. 249/55.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 204/5.

Bad Nr.	1	2	3	4
Badspannung bei 15 cm Elektrodenabstand . . V	1,2	1,3	2,6	2,85
Änderung der Badspannung für je 5 cm				
Elektrodenabstand V	0,08	0,1	0,12	0,18
Stromdichte A/dm ²	0,05	0,07	0,1	0,05
Temperatur °C	50	15–20	50	15–20
Spez. Badwiderstand Ω·dm	2,35	3,75	3,35	4,4
Temperaturkoeffizient	0,0136	0,0212	0,0156	0,0225
Stromausbeute %	85	90	70	90

Komplizierter sind Badlösungen, wie sie besonders in der Schweizer Uhrenindustrie Eingang gefunden haben und den hohen Ansprüchen dieser Industrie genügen müssen. Als Beispiel sei folgende Badzusammensetzung angegeben:

Feingold als Chlorgold	1 g/l
Cyankalium, natriumfrei	1,25 g/l
Natriumphosphat	25 g/l
Ätzkali, rein	3,5 g/l
Kaliumbicarbonat	3,5 g/l
Natriumbisulfit	6 g/l.

Man löst hierzu alle Salze außer Chlorgold und Natriumbisulfit in kochendem Wasser auf, setzt dann das gelöste Chlorgold und endlich das Bisulfit zu. Man arbeitet in diesem Bade mit kleinen, nur einige Millimeter eintauchenden Platinanoden bei hoher Spannung (bis 10 V). Die für beispielsweise 6 Uhrenschalen aus Messing anzuwendende Stromstärke liegt bei etwa 2 A, wobei die Aufhängevorrichtung sehr langsam rotiert. Die Niederschlagsdauer beträgt nur einige Sekunden.

Ein metallreiches Goldbad, welches ebenfalls in der Uhrenindustrie Verwendung findet und dort besonders zur soliden Vergoldung teurer Uhreninnenteile dient, ist folgendes:

Feingold als Chlorgold	2 g/l
Cyankalium	2 g/l
Natriumphosphat	40 g/l
Natriumsulfit, krist.	20 g/l.

Eine ähnliche Zusammensetzung mit höherem Phosphatgehalt empfahl ROSELEUR. Das Bad arbeitet mit 0,12 A/dm² bei 50–80°, die Stromausbeute liegt bei 95%.

Interessanterweise wird auch für Goldbäder ein Zusatz von Natriumthiosulfat empfohlen, wie er in Kupferbädern mit gutem Erfolg angewandt wird¹⁾. Die Zusammensetzung lautet:

Natriumgoldcyanid	7 g/l
Natriumcyanid	20 g/l
Natriumbisulfit	6 g/l
Kaliumcarbonat	2 g/l
Natriumthiosulfat	0,5 g/l.

Das Bad arbeitet bei Raumtemperatur mit 2,5–3,5 V Badspannung.

Wie bereits beim Silber eingehend besprochen, ist es auch bei Goldbädern empfehlenswert, die von den einschlägigen Firmen in den Handel gebrachten fertig präparierten Goldsalze zu verwenden, die nur in Wasser aufzulösen sind und nach Zusatz

¹⁾ C. H. PROCTOR: Metal Ind., N. Y. 26 (1928) S. 407.

einer vorgeschriebenen Menge fertig präparierten Leitsalzes sofort das betriebsfertige Goldbad ergeben. Eine Gebrauchsanweisung für die Benutzung der Bäder wird meist mitgeliefert. So enthält z. B. das LPW-Golddoppelsalz stets 40% Feingold. Es ist deshalb leicht, ein Bad jeder gewünschten Konzentration aus den nötigen Mengen Goldsalz und Leitsalz zu bereiten, ohne daß man sich um die Beschaffung einzelner, genügend reiner Chemikalien zu bemühen braucht.

Ein Bad dieser Art wird z. B. aus

LPW-Golddoppelsalz	2 g/l
LPW-Leitsalz	70 g/l

bereitet und liefert bei 0,1 A/dm² ausgezeichnete Goldüberzüge, die man so stark werden lassen kann, daß nach Herauslösen des Grundmetalls (z. B. bei Hohlkörpern) der Niederschlag als selbständiger Körper bestehen bleibt. Die Stromausbeute beträgt, je nach dem Goldgehalt des Bades, 50–90%. Der spezifische Badwiderstand liegt bei 2,73 $\Omega \cdot \text{dm}$ bei Zimmertemperatur, 1,17 bzw. 1,13 $\Omega \cdot \text{dm}$ bei 70 bzw. 80°.

2. Blutlaugensalz-Goldbäder.

Diese Bäderart wird von verschiedenen Seiten empfohlen, um die Verwendung des giftigen Cyankaliums zu umgehen. Sie bietet Vorteile dort, wo Gegenstände vergoldet werden sollen, deren Oberfläche teilweise emailliert ist oder mit verschiedenen Niederschlägen versehen werden soll, wie sie für reine Ziervergoldung mitunter gewünscht werden. In Blutlaugensalzbädern sind Lack und Emaille beständiger als in Cyanidlösungen, man kann deshalb die versilberten oder auf andere Art galvanisierten Stellen mit Lack abdecken. Niederschläge dieser Art werden auch auf versilberte Gegenstände aufgebracht und an den erhabenen Stellen durch Kratzen entfernt, so daß nur in den Vertiefungen die dunkle Goldfarbe erhalten bleibt.

Ein Bad, welches warm oder kalt angewendet werden kann, ist folgendes:

Chlorgold	2,65 g/l
Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) . . .	15 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei	15 g/l

	Badtemperatur	15–20°	50°
Badspannung ($l = 15 \text{ cm}$)	V	2,1	2,1
Änderung der Badspannung für je 5 cm Änderung von l . . .	V	0,16	0,1
Stromdichte	A/dm ²	0,1	0,1
Konzentration	°Bé	3,5	3,5
Spezifischer Badwiderstand	$\Omega \cdot \text{dm}$	3,2	1,83
Temperaturkoeffizient		0,0206	0,0170
Stromausbeute	%	99	95
Praktische Niederschlagsstärke	mm/h	0,00127	0,00123
Elektrochemisches Äquivalent, theoretisch	g/Ah	2,45	2,45

Das niedrige elektrochemische Äquivalent erklärt sich daraus, daß das Gold in den Ferrocyanidbädern dreiwertig vorliegt.

H. PAWECK und R. WEINER¹⁾ unternahmen eingehende Versuche mit dem Ziele, einen Elektrolyten zu finden, der die Anwendung hoher Stromdichten gestattet. Die Vorversuche ergaben die ausschließliche Eignung des Blutlaugensalz-Goldbades. Es galt nun, die der natürlichen Ergänzung des Goldgehaltes aus den Anoden ent-

¹⁾ Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 972/80.

gegenstehende Passivität der Anoden zu beseitigen. Dies gelang bei hoher Temperatur und intensiver Rührung in einem Elektrolyten aus

Ferrocyankalium	200 g/l
Goldchlorwasserstoffsäure	50 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei	50 g/l.

Man löst in der Wärme, läßt auf dem Wasserbade absetzen und filtriert warm. Die erhaltene klare Lösung ist der Elektrolyt. Gearbeitet wird bei 70° mit Stromdichten von 4–6 A/dm². Die Forscher erhielten nach 1 Stunde noch glatte Niederschläge ohne Zwischenkratzen. Das Verfahren steht unter Patentschutz¹⁾ und wurde seinerzeit von den Langbein-Pfannhauser Werken A.-G. erworben. Die Anwendungsmöglichkeiten sind beschränkt wegen der starken Konzentration des dadurch sehr teuren Elektrolyten und der wenig günstigen Arbeitsbedingungen.

3. Saure Goldbäder.

Diese Bezeichnung wendet man an auf Chloridbäder, wie sie u. a. von WOHLWILL und EGER für die Goldraffination empfohlen wurden. Ein derartiges Bad besteht beispielsweise aus

Feingold als Chlorgold	25–40 g/l
Rauchende Salzsäure (d = 1,19)	20–50 cm ³ /l
Natriumchlorid	10–30 g/l
Schwefelsäure	10–20 g/l.

Die Bäder arbeiten mit hohen Stromdichten, bei 70° z. B. mit 8–10 A/dm², und gestatten deshalb die Erzielung starker Niederschläge in verhältnismäßig kurzer Zeit. Verwendet man sie für galvanische Zwecke, so ist zur besseren Haftfestigkeit eine cyanidische Vorvergoldung empfehlenswert, wie sie T. L. TESDORFF²⁾ patentiert wurde.

4. Goldbäder auf anderer Basis.

Vorschläge für Goldbäder bisher noch nicht benutzter Zusammensetzung wurden von M. SCHLÖTTER gemacht. Er empfahl Rhodanidlösungen³⁾, die Alkalirhodanid und Goldrhodanid im Verhältnis von etwa 5 : 1 enthalten. Die in diesen Bädern erhaltenen Niederschläge sollen sich durch ein besonders feines Korn auszeichnen.

Weiterhin wurden von der gleichen Seite Jodlösungen als Elektrolyt vorgeschlagen⁴⁾. Nach dem angeführten Beispiel

Goldjodid	21 g/l
Kaliumjodid	140 g/l

sollen Stromdichten von 1 A/dm² anwendbar sein.

5. Die Herstellung gefärbter Goldniederschläge.

Ebenso wie man die Farbe massiven Goldes durch Zulegieren von Kupfer, Silber oder anderen Metallen in einer bestimmten Richtung verändern kann, ist es möglich, durch geeignete Zusätze dieser Metalle zu den gebräuchlichen cyanidischen Goldbädern entsprechend gefärbte Überzüge zu erhalten. Es handelt sich dabei also um die Abscheidung von Goldlegierungen.

Während man sich bemüht, im normalen Goldbad einen Niederschlag von der Farbe des 24karätigen, also Feingoldes zu erhalten, ist es möglich, den Farbton

¹⁾ DRP. 530 525 vom 11. 7. 1929.

²⁾ DRP. 298 687 vom 4. 8. 1916.

³⁾ DRP. 608 268 vom 30. 6. 1932.

⁴⁾ A. P. 1 857 664 vom 10. 5. 1932.

durch bestimmte Zusätze so zu verändern, daß er dem Aussehen von niederkarätigeren Goldlegierungen völlig gleicht. Die Zusammensetzung für ein Bad zum Abscheiden 14karätigen Goldes nach P. A. OLDAM¹⁾ lautet:

Cyankalium	2,75 g/l
Nickelcyanid	4 g/l
Kupfercyanid	1 g/l
Kaliumcarbonat	2,5 g/l
Kaliumcyanid	15 g/l
Stromdichte	0,05–0,15 A/dm ²
Spannung	2–4 V
Temperatur	60°
Vergoldungsdauer	10 Sekunden
Anoden	rostfreier Stahl.

Mit steigender Temperatur wird der Niederschlag rötlicher, mit steigender Stromdichte und höherem Cyanidgehalt gelber.

Will man im normalen Bad eine Rotvergoldung erzielen, so erreicht man das durch Zusatz von Cyankupferkalium in Mengen von 0,1–1 g/l (nach verschiedenen Autoren) oder durch Verwendung von Kupferanoden neben den Goldanoden in einem bestimmten Verhältnis. Nach G. GRUBE und Mitarbeitern schwankt der Goldgehalt derartiger Niederschläge zwischen 40 und 90%, je nach Temperatur und Stromdichte.

Eine Rotfärbung der Niederschläge wird auch begünstigt durch Zugabe von Ätznatron (30 g/l) oder Natriumcarbonat (60 g/l) zum normalen Goldbade. Man arbeitet bei 6 V und Temperaturen von etwa 80°.

Durch gleichzeitigen Zusatz von Silber- und Kupfersalzen werden die erhaltenen Töne rosa. Man muß dabei mit dem Silberzusatz außerordentlich vorsichtig verfahren, da das Silber sehr leicht durchschlägt und eine grüne bis weiße Färbung verursacht. Man soll deshalb die Silberlösung tropfenweise zusetzen und nach jedem Zusatz den Ausfall der Niederschläge nach gründlichem Umrühren prüfen.

Ringe, Uhrketten usw. aus unedlem Metall werden häufig rotvergoldet verlangt, wobei auch nach mehrstündigem Einlegen in Salpetersäure kein Angriff stattfinden darf. Hierzu werden die Teile erst in einem metallreichen Bade mit 10–12 g/l Feingold stark vergoldet und zuletzt im Rotgoldbad gefärbt.

In der Gold- und Tombakbijouterie ist für viele Fälle eine grünliche Vergoldung beliebt, die auf verschiedene Weise zu erreichen ist. Auch hier muß beachtet werden, daß Zusätze von färbenden Metallen allgemein sehr vorsichtig vorzunehmen sind.

BLUM und HOGABOOM empfehlen ein Grüngoldbad folgender Zusammensetzung:

Gold als Chlorgold	7,5 g/l
Silber als Chlorsilber	0,1 g/l
Natriumcyanid	30 g/l
(bzw. Kaliumcyanid)	37 g/l).

Neben dem Silber kann man auch Cadmiumsalze für die Grüngoldbäder verwenden. Die entsprechende Zusammensetzung nach OLDAM lautet:

Cyankalium	4 g/l
Cadmiumoxyd	2 g/l
Silbercyanid	1 g/l
Kaliumcyanid	15 g/l

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 72/5.

Temperatur	55°
Stromdichte	0,1–0,15 A/dm ²
Spannung	2–4 V
Vergoldungsdauer	10 Sekunden.

Dunkle Grünfärbungen werden durch Zusatz von cyanidischer Arseniklösung oder von Natriumplumbat¹⁾ erhalten.

Für antike Grüngoldtöne gibt OLDAM ebenfalls eine Zusammensetzung an:

Natriumgoldcyanid	4 g/l
Cadmiumoxyd	2 g/l
Bleiacetat	1 g/l
Natriumcyanid	7,5 g/l
Temperatur	30–35°
Spannung	3 V.

Über Weißgoldniederschläge haben E. RAUB und K. BIHLMAIER²⁾ eine Untersuchung veröffentlicht, als deren Ergebnis die Eignung von Nickel und Zinn als Legierungsmetall festgestellt wird. Zinn läßt sich dabei leichter mit dem Golde zusammen niederschlagen als Nickel. Die Abscheidung erfolgt aus einer Mischung von cyanidischem Goldbad und alkalischer Kaliumstannatlösung. Niederschläge mit mehr als 30% Zinn nähern sich der Farbe des Platins. Der Nachteil der Gold-Zinn-Niederschläge ist, daß sie niemals glänzend erhalten werden, sondern stets gekratzt werden müssen, um die aufsitzende lockere Schicht zu entfernen.

Dieser Nachteil haftet den Gold-Nickel-Niederschlägen nicht an. Sie kommen metallisch glänzend aus dem Bade. Als Beispiel sei eine von BLUM und HOGABOOM empfohlene Zusammensetzung angeführt:

Gold als Knallgold	2,1 g/l
Nickel als Cyanid	4,2 g/l
Ammonchlorid	7,2 g/l
Natriumcyanid	30 g/l.

In Amerika benutzt man das folgende Weißgoldbad:

Natriumgoldcyanid	3,5 g/l
Natriumcadmiumcyanid	7 g/l
Natriumcyanid	14 g/l
Ätzkali	1,7 g/l
Ammonchlorid	3,5 g/l.

Das Bad arbeitet bei 27° mit 3–4 V Badspannung.

Für alle diese Spezialsalze gilt, was bei den Goldcyanidbädern bereits ausgeführt wurde: Der Ungeübte versuche sich nicht im Selbstmischen derartiger Präparate, sondern verwende die fertigen Salze der Fachfirmen, wie sie im Handel erhältlich sind.

6. Hartgoldniederschläge.

Der Goldniederschlag ist außerordentlich weich und dadurch der mechanischen Abnutzung stark unterworfen. Man hat versucht, durch Kupferzusatz eine Härtung herbeizuführen, der erhaltene Rotgoldton war jedoch nicht erwünscht. Es ist dagegen möglich, durch Zugabe geringer Nickelmengen härtere Niederschläge zu erzielen. Der Zusatz erfolgt in Form von Cyannickelkalium; die Menge richtet sich nach dem Goldgehalt des Bades und schwankt zwischen 0,1 und 3 g/l. Nickel läßt sich mit dem Golde zusammen nicht leicht abscheiden, man muß dazu eine

¹⁾ O. J. SIZELOVE: Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 204/5.

²⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwab.-Gmünd 11 (1937/8) S. 59/65.

höhere Spannung anlegen. Die Schwierigkeiten werden durch Anwendung des sogenannten Awidor-Verfahrens behoben, welches in einem besonderen Kapitel besprochen ist. Es wurde versucht, an Stelle des Nickelsalzes Cyankobaltkalium zu verwenden, dieses ergab jedoch keine besonderen Vorteile.

In diesem Zusammenhang muß nochmals auf das bei den sauren Goldbädern erwähnte Verfahren von TESDORPF, Kiel, hingewiesen werden, welches in der sauren Starkvergoldung cyanidisch vorvergoldeter Teile besteht. Die so erhaltenen Niederschläge sind ziemlich matt und infolge ihrer Härte mit dem Stahl schwer zu polieren. Das Verfahren war besonders für zahnärztliche Zwecke gedacht, um Kronen und Brücken aus Silber nach der Formgebung nahtlos und stark zu vergolden.

7. Vergoldung ohne Strom.

Hierzu gehören die unter dem Namen Kontakt- und Eintauchvergoldung bekannten Verfahren, deren Wirkung rein elektrochemischer Natur ist.

a) **Kontaktvergoldung.** Dieses Verfahren wird viel ausgeübt, wenn kleine Teile vergoldet werden sollen. Es beruht darauf, daß sich bei Berührung des Gegenstandes mit Zink in einer Goldlösung ein galvanisches Element bildet, in welchem das unedle Zink Lösungselektrode wird. Das Gold schlägt sich auf dem Gegenstand nieder. Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß infolge einfacher Umsetzung (wie beim Sud) sich auch auf dem Zink eine größere Menge Gold abscheidet. Man muß bei dieser Art Vergoldung beachten, daß die Berührungsstellen des Gegenstandes mit dem Zink häufig gewechselt werden, um eine überall gleichmäßige Vergoldung zu erhalten. An der Berührungsstelle bildet sich naturgemäß kein Niederschlag.

Für die Kontaktvergoldung eignen sich alle cyanidischen Goldbäder, wenn man ihren Cyanidgehalt auf das Fünf- bis Zehnfache erhöht. Als Beispiel sei folgende Lösung empfohlen:

Chlorgold	1,5 g/l
Cyankalium	6 g/l
Natriumphosphat	50 g/l
Natriumsulfit	15 g/l.

Nach LANGBEIN liefert ein mit Blutlaugensalz bereitetes Bad ebenfalls gute Resultate:

Feingold als Chlorgold	3 g/l
Kaliumferrocyanid	30 g/l
Kaliumcarbonat	30 g/l
Natriumchlorid	30 g/l.

Die geschilderten Schwierigkeiten werden bei Befolgen des interessanten Vorschlages von O. J. SIZELOVE¹⁾ vermieden, der die sogenannte Salzwassermethode beschreibt. G. ELSSNER²⁾ hat hiernach die Apparatur skizziert; die Abbildung sei ihrer Anschaulichkeit wegen hier wiedergegeben (Abb. 456). SIZELOVES Zelle ist eine modernisierte Konstruktion des BÖTTGERSCHEN Apparates.

Nach SIZELOVES Angaben ist diese Vergoldungsart wegen der Gleichmäßigkeit der Niederschläge und der Einfachheit ihrer Durchführung besonders für Bijouteriewaren geeignet. Das Verfahren ist billig, Goldverluste werden vermieden. Die Goldlösung der Zusammensetzung

Feingold als Knallgold	1,2–1,6 g/l
Kaliumferrocyanid	120 g/l
Natriumphosphat	60 g/l
Natriumcarbonat	30 g/l
Natriumsulfit	15 g/l

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 204/5.

²⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 362.

wird in eine Tonzelle gefüllt, die in einem Gefäß mit konzentrierter Kochsalzlösung von 12–15° Bé steht. Die Tonzelle ist von einem Zinkzylinder umgeben, der eine Art Warenstange trägt. An dieser werden die Teile in das Goldbad eingehängt. Der Kontakt befindet sich also außerhalb der Lösung. Die Lösungstension des Zinks in der Salzlösung bewirkt die Ausscheidung des Goldes auf den Warenteilen. Die Arbeitstemperatur liegt bei 60–65°.

b) Die Eintauch- oder Sudvergoldung stellt, wie wir sahen, das älteste galvanische Vergoldungsverfahren dar. Bei dieser Art Vergoldung ist der zu vergoldende Gegenstand selbst Lösungselektrode. Die Wirkung hört demzufolge sofort auf, wenn der Körper vollständig mit Gold bedeckt ist. Die aufgebrauchten Überzüge sind natürlich nur hauchdünn. Man wendet die Sudvergoldung nur auf billige kleine Bijouterieartikel aus Kupfer oder Kupferlegierungen an.

ELKINGTON und andere nahmen zu diesem Zweck Lösungen von Goldoxyd in Alkalien, wogegen FONTAINEMOREAU¹⁾ 1841 ein englisches Patent auf Ersatz der Alkalien durch Erdalkalien erhielt. Er sah folgende Zusammensetzung vor:

Barium- oder Strontiumhydroxyd	140 g/l
Gold als beliebiges Goldsalz	6 g/l.

Das Bad ist benutzungsfertig, sobald es eine purpurne Farbe angenommen hat.

Eine geeignete Lösung ist ferner folgende:

Chlorgold	0,6 g/l
Cyankalium	10 g/l
Natriumphosphat	6 g/l
Natriumsulfit	3 g/l
Ätznatron	1 g/l.

Das Bad wird kochend heiß verwendet. Die Dauer des Eintauchens darf wenige Sekunden nicht überschreiten, da die Umsetzung sehr rasch verläuft und bei zu langem Verweilen in der Lösung das Aussehen des Niederschlages leidet. Bei Nachlassen der Wirkung setzt man der Lösung Cyankalium zu. Hilft auch das nichts mehr, so ist die Lösung erschöpft und wird am besten frisch angesetzt.

Eine verlässliche Rotvergoldung ohne Strom gibt es nicht. Den für Handschuhknöpfe, Schuhösen und andere Massenartikel gewünschten rötlichen Ton erhält man, indem man die Teile aus Tombak herstellt, gelbbrennt und im Sud vergoldet. Da in Deutschland früher als Grundmetall meist Messing verwandt wurde, konnte nie der gleiche Ton erzielt werden, wie ihn besonders die französische Konkurrenz herausbrachte.

8. Herstellung der Goldsalze.

Zur Bereitung von Chlorgold löst man Feingold in Königswasser und dampft die überschüssige Säure, vor allem die Salpetersäure, ab. Das in kleine Schnitzel zerteilte Feingold übergießt man in einer Abdampfschale mit 10 cm³ Salzsäure und 3 cm³ Salpetersäure, beide konzentriert und chemisch rein, für je 1 g Feingold. Zur gleichmäßigeren Erwärmung setzt man die Abdampfschale in ein Sandbad, d. h. in eine mit feinem Sand gefüllte eiserne Schale, und erwärmt unter einem gutziehenden Abzug (wegen der entstehenden sehr schädlichen Dämpfe). Das Gold löst sich auf und die überschüssige Säure verdampft. Werden keine Dämpfe

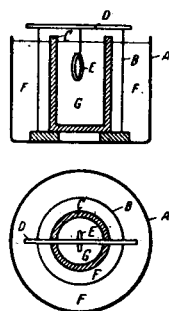


Abb. 456.

- A = Behälter
- B = Zinkelektrode
- C = poröse Zelle
- D = Aufhängungsdraht
- E = Gegenstand
- F = Kochsalzlösung
- G = Goldlösung

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 80 (1841) S. 238/9.

mehr entwickelt, so erhitzt man mit verkleinerter Flamme unter dauerndem Umrühren mit einem Glasstab weiter, bis die Lösung dickflüssig und fast schwarzbraun geworden ist. In der Nähe des Glasstabes bilden sich dann bereits kleine Kristalle. In diesem Zustand unterbricht man die Erhitzung und läßt das Chlorgold erkalten. Bei längerem Erhitzen wird das Gold zum Teil reduziert, bei ungenügendem Eindampfen bleibt im Chlorgold überschüssige Säure zurück, die dem Goldbade schadet. Deshalb ist auch das für photographische Zwecke verwendete, stets etwas saure Chlorgold für galvanische Goldbäder ungeeignet. Das erkaltete Chlorgold löst man in wenig destilliertem Wasser und filtriert es in eine dunkle Flasche, da es sich am Licht zersetzt.

Die beschriebene Herstellung wird in den seltensten Fällen lohnen, da das Salz in guter Qualität von den chemischen Fabriken erhältlich ist.

Um Knallgold (auch Ammoniakgold oder Goldfulminat genannt) zu erhalten, löst man das Goldchlorid in einer nicht zu kleinen Porzellanschale in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge heißen Wassers, setzt für jedes Gramm Chlorgold 5–10 cm³ konzentriertes Ammoniak zu und erhitzt unter Rühren zum Kochen. Hierbei entweicht das überschüssige Ammoniak, und das Knallgold setzt sich zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit muß nach einigem Stehen leicht bläulich erscheinen. Ist sie grünlich oder gelb, so war die Fällung nicht vollständig, es muß noch Ammoniak zugegeben und aufgekocht werden.

Den Niederschlag bringt man auf ein Filter und wäscht ihn mehrmals mit heißem Wasser aus. Dann wird er zur Bereitung des Goldbades sofort in Cyankalium gelöst. Das Salz darf auf dem Filter nicht trocken werden, denn Knallgold ist in trockenem Zustande äußerst explosiv und entzündet sich leicht durch Reibung oder Schlag, ähnlich dem zur Füllung von Zündhütchen und Zündkapseln verwendeten Knallquecksilber.

IV. Die Vergoldung.

1. Abscheidungsverhältnisse an der Kathode.

Theoretisch am wenigsten kompliziert erfolgt die Abscheidung aus Blutlaugensalz-Goldbädern. H. PAWECK und R. WEINER¹⁾ haben sich mit dieser Bäderart eingehend beschäftigt. Da das Gold hier in der dreiwertigen Stufe vorliegt, beträgt das Abscheidungsäquivalent nur 2,45 g/Ah.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse in den anderen Bädern. Obwohl man auch in sauren, also Chloridbädern eine Abscheidung aus der dreiwertigen Stufe erwarten sollte, haben zahlreiche Untersuchungen gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Es stellt sich vielmehr zunächst ein Gleichgewicht zwischen ein- und dreiwertigen Goldionen ein, die dann beide an der Abscheidung teilnehmen. Außerdem bildet sich in wäßriger Lösung das komplexe Anion $[\text{AuCl}_4]^-$. Bei der Elektrolyse von Goldchloridlösungen werden demgemäß Stromausbeuten von mehr als 100%, bezogen auf dreiwertiges Gold, erhalten. Es hat sich bei der Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurven in sauren Goldchloridlösungen gezeigt, daß verschiedene Werte gefunden werden, je nachdem, ob man eine frisch bereitete oder eine mehrfach benutzte Lösung verwendet²⁾. Auch dies ist ein Beweis für die Richtigkeit des oben Gesagten. Mit den Abscheidungsverhältnissen in chlor- und bromwasserstoffsäuren Lösungen haben sich G. GRUBE und T. MORITA³⁾ befaßt. Ihrer Arbeit

¹⁾ Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 972/80.

²⁾ M. SCHLÖTTER: Galvanostegie I (SV.) S. 172.

³⁾ Z. Elektrochem. 38 (1932) S. 117/31.

ist die Abb. 457 entnommen, aus welcher der depolarisierende Einfluß der Salzsäure hervorgeht.

Diese Wirkung läßt nach Ansicht der Autoren darauf schließen, daß die Polarisation nicht auf den komplexen Charakter des Goldchlorwasserstoffsäure-Anions zurückzuführen ist, sondern daß sie durch intermediär auf den Elektroden sich bildende Deckschichten von Hydrolysenprodukten der genannten Säure hervorgerufen wird.

Über die Abscheidungsverhältnisse in cyanidischen Goldbädern veröffentlichten A. COEHN und C. L. JACOBSEN¹⁾ eingehende Untersuchungen. Setzt man das Goldbad aus Goldcyanid oder Knallgold an, so entsteht direkt der einwertige Komplex $K[Au(CN)_2]$, das Gold kann also mit dem hohen Abscheidungsäquivalent von 7,357 g/Ah (im Falle 100proz. Stromausbeute) niedergeschlagen werden. Geht man dagegen vom Goldchlorid aus, so entsteht zunächst der dreiwertige Komplex $K[Au(CN)_4]$, und es wird sich erst wieder ein Gleichgewicht einstellen müssen. Die Dissoziation des einwertigen Komplexes, der die Ionen zur Abscheidung liefert, verläuft rasch, so daß selbst bei den geringen Konzentrationen, wie man sie aus

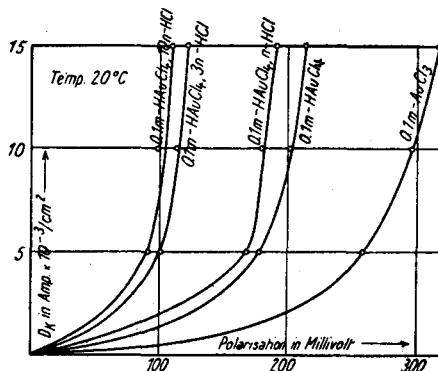


Abb. 457.

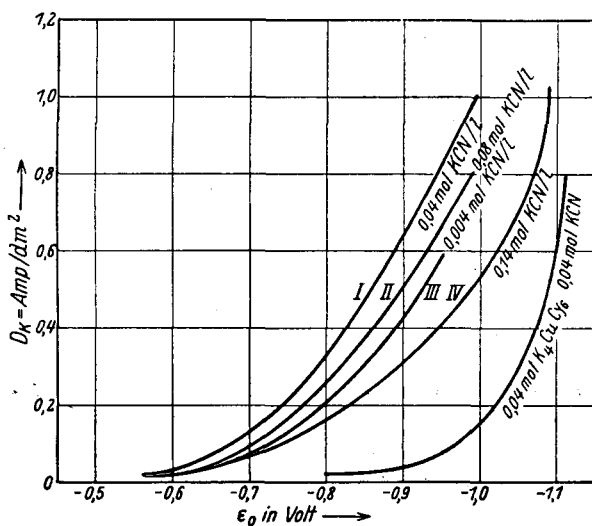


Abb. 458.

preislichen Gründen für Goldbäder bevorzugt, stets genügend Ionen nachgeliefert werden. Cyanid und Leitsalze haben auf die Lage der Stromdichtepotentialkurve nur geringen Einfluß, wie aus der dem Buche von G. ELSSNER²⁾ entnommenen Abb. 458 hervorgeht.

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. 55 (1907) S. 321/55.

²⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 355.

2. Vorgänge an der Anode.

Als Anodenmaterial steht zunächst Gold, dann Platin, Kohle, blau angelassenes Stahlblech¹⁾ oder solches aus rostfreiem Stahl zur Verfügung. Bei Verwendung unlöslicher Anoden ist naturgemäß eine höhere Spannung anzulegen, als sie bei löslichen Goldanoden benötigt wird. Das erwähnte Bad aus LPW-Golddoppelsalz braucht beispielsweise eine Spannung von 1–1,2 V mit Goldanoden, bei Platin- oder Stahlanoden dagegen 3–4 V. Die Oberfläche unlöslicher Anoden soll etwa die gleiche sein wie die der eingehängten Warenteile, während man Goldanoden nur etwa $\frac{1}{3}$ so groß bemißt. Da beim Arbeiten mit unlöslichen Anoden der gesamte Goldbedarf aus dem Elektrolyten gedeckt werden muß, ist auf die dauernde Konstanzhaltung des Metallgehaltes durch regelmäßige Zugabe von Goldsalz zu achten, wenn gleichmäßige Resultate erhalten werden sollen. Kohleanoden näht man am besten in Rohseide ein, um die Verunreinigung der Bäder mit Kohlenstaub zu verhindern. Da in den Anoden aus rostfreiem Stahl ein vollwertiger Ersatz für die Kohleanode geschaffen wurde (sofern anodisch kein Chlor entwickelt wird), kann diese als überholt gelten.

In ferrocyanidhaltigen Bädern lösen sich die Goldanoden nicht, sie werden passiv. Man arbeitet deshalb in diesen Bädern meistens mit unlöslichen Anoden²⁾.

Daß auch in Cyanidbädern eine Passivität der Goldanoden eintreten kann, haben A. COEHN und C. L. JACOBSEN³⁾ an Hand zahlreicher Versuche nachgewiesen. Sie fanden, daß bei Verwendung des handelsüblichen Cyankaliums die Goldanoden passiv wurden, während sie in Bädern, die aus reinstem Cyankalium angesetzt waren, auch bei höherer Konzentration und Stromdichte ohne Schwierigkeiten einwertig in Lösung gingen. Als Ursache hierfür wurde die Anwesenheit geringer Mengen Natriumionen festgestellt, die als Verunreinigung in dem handelsüblichen Produkt vorhanden waren. Die Passivität rührt demnach von einer dünnen Schicht des schwerer löslichen Natriumgoldcyanids her. Ist nämlich für kurze Zeit Metall in Lösung gegangen, so wird das Löslichkeitsprodukt des Natriumgoldcyanids in der Anodenschicht erreicht, und die Deckschicht bildet sich aus. Der Vorgang wird um so rascher verlaufen, je mehr Natriumionen in der Lösung vorhanden sind.

Goldanoden sind demnach mit Erfolg nur in natriumfreien Cyanidbädern zu verwenden. Die Tatsache, daß die Goldbadrezepte fast sämtlich Natrium-Leitsalze in großen Mengen vorsehen, deutet jedoch darauf hin, daß man lieber mit unlöslichen Anoden arbeitet als auf die Verwendung der als günstig erkannten Natriumsalze verzichtet.

3. Stromdichte, Vergoldungsdauer, Stromausbeute.

Aus den besprochenen Badrezepten geht hervor, daß man zur Vermeidung eines zu großen Goldstocks, wie man die im Goldbade festliegende Goldmenge bezeichnet, die Bäder sehr wenig metallreich ansetzt. Man arbeitet in heißen Bädern mit einem Metallgehalt von 0,85–1,15 g/l ($\frac{1}{4}$ bzw. $\frac{1}{3}$ Dukaten), während kalte Bäder nicht weniger als 1,15 g/l Feingold enthalten sollen. Aus diesem Grunde müssen die angewendeten Stromdichten niedrig gehalten werden, sie betragen im kalten Bade 0,05–0,07 A/dm², im heißen Bade bis zu 0,1 A/dm² und werden nur unter besonderen Bedingungen weiter gesteigert.

Infolge der geringen Stärke der aufgetragenen Goldschichten werden die Vergoldungszeiten trotz der niedrigen Stromdichten nicht ungewöhnlich lang. In einer

¹⁾ Nach PFANHAUSER sen.

²⁾ Vgl. jedoch PAWECK u. WEINER: Z. Elektrochem. 36 (1930) S. 972/80.

³⁾ Z. anorg. allg. Chem. 55 (1907) S. 321/55.

Stunde erhält man praktisch Schichten von 0,0012–0,002 mm. Für manche Zwecke genügt eine Vergoldungsdauer von 10 Minuten. Hängt dagegen, wie z. B. in der Uhrenindustrie, von der Auflage die Garantie ab, so ist mit mehrstündigen Expositionszeiten zu rechnen. Die Schichtstärke für eine 5-Jahr-Garantie beträgt in der Schweiz $10\ \mu$ (0,01 mm), für die 20-Jahr-Garantie $40\ \mu$ (0,04 mm). Eine Erhöhung der Stromdichte bei der Herstellung dicker Schichten ist in normal zusammengesetzten Bädern nicht zulässig, da bei stärker werdender Wasserstoffentwicklung pulverige Niederschläge erhalten werden, deren Weiterbearbeitung durch Kratzen usw. zu Goldverlusten führt. Nur durch gleichzeitige Erhöhung der Konzentration kann auch die Stromdichte gesteigert werden, wie bei Besprechung der einzelnen Bäder bereits erwähnt wurde.

Die Stromausbeute hängt von der Stromdichte ab und beträgt bei $0,1\ \text{A/dm}^2$ etwa 75%, während bei $0,05\ \text{A/dm}^2$ 96% gefunden wurden. Die Frage hat für die Gewichtsvergoldung besondere Bedeutung.

4. Durchführung der Vergoldung.

Kupfer und Kupferlegierungen, wie Messing, Tombak, Bronze, Neusilber, lassen sich einwandfrei direkt vergolden. Auch auf Eisen, Stahl und Nickel gelingt bei einiger Übung die direkte Vergoldung in den meisten Bädern, besonders wenn man kurze Zeit bei höherer Spannung deckt und dann unter normalen Stromverhältnissen fertig vergoldet. Trotzdem wird man auch diese Metalle oft vorverkupfern oder vorvermessingen, je nachdem man einen mehr gelben oder rötlichen Ton der Vergoldung wünscht. Da diese sehr dünn aufgetragen wird, schimmert der Grund durch und bestimmt die Farbe. Alle Weichmetalle, wie Zink, Zinn, Blei, Cadmium, Britanniametall u. a., werden vorverkupfert oder vorvermessingt. Die direkte Vergoldung dieser Metalle ist zwar im Cyanidbade möglich, der Niederschlag sinkt jedoch zu leicht in das Grundmetall ein, er wird von diesem in kurzer Zeit völlig aufgesaugt. Dies wird durch Zwischenlegen einer Schicht aus Kupfer oder Messing verhindert.

Die direkte Vergoldung von Aluminium ist möglich, wenn man es in heißer, fünfprozentiger Natronlauge vorbeizt und anschließend in zehnprozentiger Salpetersäure neutralisiert. Man verwendet ein konzentriertes Bad ($9,35\ \text{g/l AuCN}$, $6,25\ \text{g/l NaCN}$) bei $0,1\ \text{A/dm}^2$ ¹⁾.

Rostfreier Stahl, wie er zur Herstellung von Schreibfedern verwendet wird, läßt sich nach DRP. 666288²⁾ ebenfalls direkt vergolden, wenn er in 25- bis 50proz. Salzsäure vorgebeizt wird. Ein Spezialbad ist in der Patentschrift angegeben.

Vorheriges Verquicken ist bei der Vergoldung nicht nötig und auch nicht empfehlenswert, da das entstehende Goldamalgam die Farbe des Niederschlages beeinträchtigt.

Die Einhaltung gleichmäßiger Strom- und Temperaturverhältnisse gemäß der für die einzelnen Bäder bestehenden Vorschriften ist bei der Vergoldung besonders wichtig, weil die Goldbäder auf die geringsten Verschiebungen mit Änderung von Farbe und Struktur des Niederschlages reagieren. Es muß deshalb für gute Regulierungsmöglichkeit des Stromes gesorgt werden.

Der Vorbereitung der Ware ist besondere Beachtung zu schenken. Infolge ihrer geringen Schichtstärke geben die Goldniederschläge die Struktur des Grundmaterials in allen Einzelheiten wieder. Will man also hauchdünne Schichten glänzend erhalten, so muß die darunterliegende Oberfläche des Materials bereits den

¹⁾ Synthet. appl. Finishes 6 (1936) S. 249/55.

²⁾ Vom 13. 8. 1935; C. Howart Hunt Pen Co.; s. a. A. P. 2133996 vom 25. 10. 1938.

gewünschten Glanz aufweisen. Die Entfettung der feinpolierten Teile geschieht in einem Fettlösungsmittel, wobei man mit einem Wattebausch nachhilft. Jede Möglichkeit, die Oberfläche zu zerkratzen, muß vermieden werden. Die entfetteten Teile legt man dann in verdünnte Cyankaliumlösung (Kupfer, Messing usw.) bzw. in verdünnte Säure (Eisen, Stahl, Nickel), um ein Anlaufen zu verhindern. Kupfer- und Messingteile bringt man aus der Cyankaliumlösung ohne Zwischenspülen ins Goldbad.

Eine Bewegung der Gegenstände während der Vergoldung ist zur Erzielung einer gleichmäßigen Farbe zweckmäßig. Die Badbewegungsvorrichtungen an größeren Bädern ersetzt man bei der Vergoldung von Einzelstücken oder Bündeln von kleinen Massenartikeln, welche nur wenige Sekunden im Bade bleiben, durch entsprechende Bewegung von Hand.

Innere Flächen von Hohlgefäßen, wie Trinkbecher, Kännchen u. dgl., vergoldet man in der Weise, daß man sie nach der Entfettung und Dekapierung mit Gold-elektrolyt füllt und eine Anode einhängt. Man vermeidet damit eine Verschwendung von Goldlösung und das schwierige Abdecken der Außenseite. Die Ausgüsse der Kännchen (Schnauzen) kann man durch Auflegen eines mit Goldbad getränkten Lappchens vergolden, auf welches man die Goldanode legt.

Bei Besprechung der einzelnen Anwendungsgebiete ist über verschiedene Spezialverfahren Näheres ausgeführt.

5. Einrichtungen zur Vergoldung.

Zur ruhenden Vergoldung in kalten Bädern können Wannen aus Glas, Steinzeug oder emailliertem Eisen benutzt werden. Für heiße Bäder sind nur die letzteren

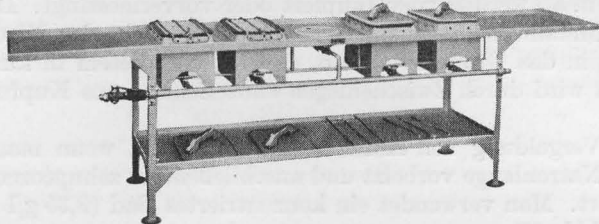


Abb. 459.

geeignet. Die Beheizung durch Gasbrenner geschieht direkt oder besser indirekt, da eine gleichmäßige Erwärmung des Bades notwendig ist. Das verdampfende Wasser ist dabei regelmäßig zu ersetzen. Eine Anzahl kleinerer Bäder, die für manche Zwecke praktischer sind als ein großes Bad, ist in den Vergoldetischen (Abb. 459) zusammengefaßt.

Zur Bewegung der Teile in größeren Bädern dienen Vorrichtungen, wie sie beim Silber beschrieben wurden. Man kann sich auch aus einigen Rollen mit Schnurtrieb selbst eine behelfsmäßige Vorrichtung bauen, um in kleineren Bädern die Teile rotieren zu lassen. Bei gleichmäßigem Arbeiten ist die Umdrehungszahl gleichzeitig ein Maß für die Expositionszeit.

Für größere Durchsatzmengen werden Wanderbäder von etwa 100 l Inhalt verwendet, in denen, wie bei Silber ausgeführt, höhere Stromdichten anwendbar sind und Niederschläge von gleichmäßigem Aussehen und einheitlicher Schichtstärke erhalten werden. Die Arbeitsspannung in diesem Wanderbade beträgt 8–10 V bei 70°. Eine Goldkonzentration von 1 g/l ist ausreichend, wenn nicht nach Gewicht vergoldet werden soll.

Kleine Massenartikel, deren Auffädeln zu mühsam sein würde, vergoldet man in einem heizbaren Glockenapparat. Die Ausführung ist aus Abb. 460 zu ersehen¹⁾.

Die Glocke ist emailliert und durch einen darunter angebrachten Gasbrenner heizbar. Werden Kleinteile, z. B. bei Anwendung höherer Stromdichten, matt, so lassen sie sich im Kugelpoliervorgang leicht auf Glanz bringen.

Als Stromquellen dienen Dynamomaschinen von 4 V Klemmenspannung, deren Ampereleistung wegen der niedrigen Stromdichte sehr klein sein kann. Man kann ja bei $0,1 \text{ A/dm}^2$ mit einer Stromstärke von 30 A eine Fläche von 300 dm^2 gleichzeitig vergolden. Für kleine Bäder ist auch die Verwendung von Elementen möglich.

Wegen der Notwendigkeit einer Feinregulierung sieht man keine gewöhnlichen Badstromregler, sondern Gleitdrahtwiderstände vor. Ihr Widerstand und Stromdurchlaß muß bei Anschaffung aus den in Frage kommenden Stromverhältnissen berechnet werden, wenn sie ihren Zweck tatsächlich erfüllen sollen.

6. Gewichtsvergoldung.

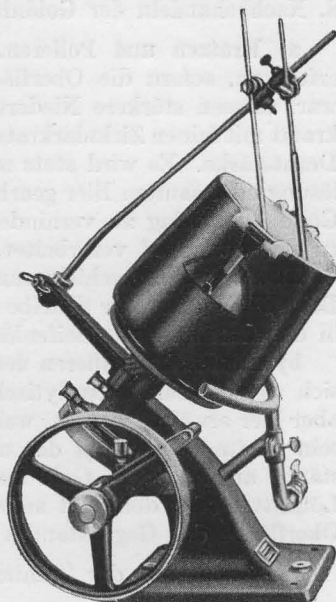
Für die automatische Kontrolle der niedergeschlagenen Goldmenge gelten die bei Besprechung der Gewichtsversilberung gemachten Angaben mit der Einschränkung, daß Arbeitsbedingungen gewählt werden müssen, unter denen noch keine Wasserstoffabscheidung stattfindet. Man schaltet einen Gewichtszähler einer der beschriebenen Typen in den Stromkreis und vergoldet bei $0,05\text{--}0,1 \text{ A/dm}^2$ in einem Bade mit $5\text{--}6 \text{ g/l}$ Feingold. Der Goldgehalt muß konstant gehalten werden, was besonders bei Verwendung unlöslicher Anoden wichtig ist. Kann man diese Bedingungen nicht einhalten, so bleibt nur die Verwendung einer ROSELEURSchen Waage übrig, die ebenfalls bei Silber beschrieben ist. Diese und die mechanischen Zähler müssen für die Vergoldung besonders geeicht oder, wegen der geringen in Frage kommenden Strommenge, empfindlicher gebaut werden.

7. Betriebskontrolle.

Diese erstreckt sich neben der Beachtung größter Sauberkeit des mechanischen Teils der Anlage zur Vermeidung von Kontaktschwierigkeiten auf die Konstanthaltung der Badlösung, also besonders auf rechtzeitige Ergänzung des Metall- und Leitsalzgehaltes.

Eine Metallverarmung macht sich durch träges Arbeiten des Bades und heftige Wasserstoffentwicklung, also sinkende Stromausbeute, bemerkbar. Sie ist durch entsprechenden Zusatz an Metallsalz, wie es zum Ansetzen des Bades verwendet wurde, auszugleichen.

Bei Cyanidmangel zeigen die Goldanoden dunkle Streifen, die Vergoldung erfolgt langsam oder gar nicht, es tritt keine Wasserstoffentwicklung an der Ware auf. Man setzt in diesem Falle Cyanid in Mengen von 1 g/l zu und probiert, bis man wieder eine einwandfreie Vergoldung erhält.



2627

Abb. 460.

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRGM. 978 109 vom 6. 1. 1930.

Zu hoher Cyanidgehalt verursacht starke Wasserstoffentwicklung bei normaler Badspannung, da die Stromdichte infolge höherer Leitfähigkeit steigt. Der Niederschlag scheidet sich pulvrig ab, er „überschlägt“.

Größere Goldbäder wird man zur Kontrolle, kleinere für die Inventur auf ihren Metall- und Cyanidgehalt analytisch untersuchen lassen oder selbst untersuchen. Hierfür geeignete Methoden sind im Abschnitt „Baduntersuchungen“¹⁾ angegeben.

8. Nachbehandeln der Goldniederschläge.

a) **Kratzen und Polieren.** Während leichte Goldüberzüge keine Nacharbeit erfordern, sofern die Oberfläche des Grundmaterials genügend gut vorbehandelt war, müssen stärkere Niederschläge erst gekratzt und dann poliert werden. Man kratzt mit feinen Zirkularkratzbürsten aus gewelltem Messingdraht von 0,05–0,07 mm Drahtstärke. Es wird stets mit einem Gleitmittel wie Seifenwasser, Seifenwurzel-lösung oder saurem Bier gearbeitet, um einen zu starken Angriff der Bürste auf den Goldniederschlag zu verhindern. Das Kratzwasser wird gesammelt und von Zeit zu Zeit auf Gold verarbeitet.

Das Polieren geschieht nur von Hand mit dem Polierstahl oder dem Blutstein. Beim Polieren an der Scheibe würde zu viel Gold verloren gehen. Kleinteile werden in der Trommel mit Seifenlösung o. dgl. kugelpoliert.

b) **Anodisches Polieren der Goldwaren.** Das hier beschriebene Verfahren eignet sich weniger für elektrolytische Goldniederschläge als für massive Goldwaren, soll aber hier erwähnt werden, weil es als Anwendung der Galvanotechnik von Interesse sein dürfte. Es ersetzt das umständliche Reinigen und Polieren gelöteter Gegenstände aus legiertem Gold und entfernt die Lötreste weitgehend, so daß von dem Lötmedium oder dem Lot selbst nichts mehr zu sehen ist. Gleichzeitig erhält die Oberfläche des Gegenstandes Glanz.

Das Polierbad der Zusammensetzung

Kaliumferrocyanid	30 g/l
Cyankalium, natriumfrei	20 g/l

wird auf 90° erwärmt. Die Teile werden anodisch eingehängt und unter dauerndem Bewegen (weil sich sonst ein dunkler Belag ansetzt) bei etwa 10 V Spannung mit einer Stromdichte von 25–35 A/dm² behandelt. Als Kathoden werden Stahlbleche verwendet, deren Oberfläche das Zehnfache der zu polierenden Fläche betragen soll. Der erzielte Glanz hängt vom ursprünglichen Zustand der Oberfläche ab.

Das gelöste Gold wird zum Teil auf den Eisenblechen niedergeschlagen. Die Polierbadflüssigkeit wird nach größerer Anreicherung auf Gold verarbeitet.

c) **Färben.** Außer den zahlreichen hierfür in Betracht kommenden Lacken existiert die ältere Methode des sogenannten Glühwachsens, bei welchem, ähnlich wie bei der Feuervergoldung, aufgetragene Schichten mit dem Golde zur Reaktion gebracht werden. Man erwärmt hierzu die Gegenstände langsam und überzieht sie gleichmäßig mit dem Glühwachs. Dann erhitzt man sie über einem Bunsenbrenner, so daß das Wachs brennt, und zwar so lange, bis die Flammen des brennenden Wachs verlöschen. Man taucht nun die Teile in Wasser, kratzt mit verdünnter Essigsäure, trocknet und poliert.

Für die Bereitung des Wachs besteht folgende Vorschrift: Man schmilzt das Wachs in einem eisernen Kessel und trägt in das geschmolzene Wachs die pulverisierten und gemischten Salze ein. Die Masse wird, vom Feuer genommen, mit einem Spachtel solange durchgerührt, bis sie anfängt zu erstarren. Man formt das Ge-

¹⁾ Siehe Teil II, E.

misch zu dünnen Stangen, mit denen man das Bestreichen der Gegenstände leicht vornehmen kann. Die Zusammensetzung derartiger Wachse ist folgende:

	für rötliche bzw. grünliche Töne	
	g	g
Weißes Wachs	32 oder ¹⁾ 36	35
Grünspan, pulv.	22	18
Zinkvitriol, pulv.	11	18
Kupferasche (gew. Kupferoxyd). . .	10	8
Rotstein, pulv. (Eisenoxyd)	16	18
Eisenvitriol	6	6
Borax	3	3
		2

d) **Lackieren.** Um die Goldniederschläge, besonders die farbigen, vor einer Veränderung durch Anlaufen zu schützen, kann man sie selbstverständlich lackieren. In Amerika wird jedoch der Lacküberzug als wertmindernd angesehen. Man bringt für den genannten Zweck deshalb einen unsichtbaren Film von Natriumsilikat auf, mit dem der gleiche Effekt erreicht wird.

9. Spezielle Vergoldungsverfahren.

a) **Die Vergoldung von Nadelöhren** geschieht mit Hilfe langer Einhängeklammern aus Messing, deren jede 3 Dutzend Nadeln aufnehmen kann. Die Nadeln werden an den Spitzen gehalten, so daß die Öhre gleichmäßig nach unten zeigen. Man vergoldet in kleinen, etwa 30 cm langen Glaströgen und benutzt als Elektrolyt ein heißes cyanidisches oder das kalt arbeitende Blutlaugensalz-Goldbad. Die Nadeln können direkt vergoldet oder vorverkupfert werden, falls ein rötlicher Goldton gewünscht wird. Man bringt sie entfettet, aber völlig trocken in das Bad, damit der Elektrolyt nicht hochsteigt und Stellen vergoldet, die keinen Niederschlag erhalten sollen. Die Dauer der Vergoldung beträgt 5–10 Sekunden. Mit steigender Vergoldungszeit wird der Niederschlag dunkler.

b) **Spritzkorke und Zerstäuber aus Blei** werden vielfach im Kontaktverfahren vergoldet. Die Resultate sind jedoch wenig schön. Besser vernickelt man sie vorher. Nachdem die glänzend gewünschten Partien der Oberfläche mit dem Polierstahl poliert wurden, putzt man mit Wiener Kalk und Alkohol, vermessingt leicht und vernickelt im Glanznickelbade. Dann vergoldet man bei 3–5 V, spült und trocknet. Ein Mann kann pro Stunde 300–400 Stück derartiger Teile fertigstellen. Bei sachgemäßer Arbeitsweise braucht man für 120 Dutzend nur 6–7 g Gold.

c) **Mattvergoldung.** Das Mattieren geschieht vor dem Vergolden durch mechanische Mattierung, Mattbrennen oder Aufbringen eines matten Kupferniederschlags im sauren Kupferplastikbade. Im letzteren Falle werden die etwa eine Stunde verkupferten Teile gespült und sofort vergoldet. Stört das Kupfer wegen des rötlichen Goldtones, so legt man eine schwache Silber-, Messing- oder Nickelschicht dazwischen.

d) **Leonische Drähte**, also dünne Gespinstdrähte für Tressen, Litzen u. dgl., werden nach dem Vergolden oder Versilbern gezogen, wobei der Überzug nicht verletzt werden darf, sondern sich mitziehen lassen muß. Der mechanische Teil der Einrichtung ist an anderer Stelle²⁾ beschrieben. Man unterscheidet „echten“

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 105 (1847) S. 238 (aus polytechn. Notizblatt 1847, Nr. 9).

²⁾ Siehe Kapitel „Elektrolytisches Überziehen von Drähten“.

oder „feinen“ leonischen Draht, das ist vergoldeter Feinsilberdraht, während vergoldeter Kupferdraht als „unechter leonischer Golddraht“ bezeichnet wird.

Zum Versilbern von Kupferdraht dient eine Lösung von

Chlorsilber.	50 g/l
Cyankalium	25 g/l.

Man arbeitet bei 40–50° und schlägt 6–25 g Silber auf 1 kg Draht nieder. Die Stromdichte wird, je nach Drahtstärke, zu 5–12 A/dm² gewählt.

Das Vergolden geschieht in einem Bade aus

Feingold als Chlorgold	2 g/l
Cyankalium	2 g/l
Natriumphosphat	60 g/l
Natriumsulfit	10 g/l.

Das Goldbad arbeitet bei 75°. Durch Einschalten von Farbgoldbädern oder Kupfer- bzw. Messingbädern lassen sich verschiedene Farbeffekte erzielen.

10. Nachgeahmte Vergoldung.

Für billige Artikel soll oft das kostbare Gold gespart, der Goldeffekt jedoch trotzdem erzielt werden. Das ist natürlich nur zu dekorativen Zwecken möglich, chemischen Angriffen widersteht ein solcher Überzug nicht.

Am häufigsten wird wohl die sogenannte Tauchgoldvernierung angewandt, bei welcher die zaponierten und getrockneten Gegenstände in einer wäßrigen Alizarin-farbstofflösung angefärbt, gespült und getrocknet werden.

Auch auf galvanischem Wege ist ein Ersatz des Goldes möglich und wird nach CH. W. HARDY¹⁾ in Amerika in großem Maßstabe für Taschenbügel, Gürtel, Broschen, Ornamente u. dgl. verwendet. Aufgetragen wird ein kupferreicher Messingniederschlag mit möglichst 85% Kupfer. Die Temperatur ist wichtig und wird am besten automatisch auf 34° konstant gehalten. Die Stromdichte beträgt 0,2 bis 0,25 A/dm².

Der Elektrolyt setzt sich zusammen aus

Cyankupfer	30,0 g/l
Cyanzink	3,8 g/l
Cyannatrium	37,5 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei.	15,0 g/l
Kaliumnatriumtartrat	15,0 g/l.

Für Massenartikel empfiehlt sich ein abwechselndes Galvanisieren und Trommelpolieren, wodurch Schließen der Poren und damit ein gewisser Rostschutz erzielt wird. Die im ruhenden Bad „vergoldeten“ Teile werden lackiert.

V. Das LPW-Awidor-Verfahren DRP.

1. Der technische und wirtschaftliche Fortschritt.

Die auf die übliche Weise aus cyanidischen Bädern abgeschiedenen reinen Edelmetallniederschläge sind außerordentlich weich und duktil. Sobald eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung verlangt wird, kann diese nur durch eine entsprechend hohe Auflagstärke, also durch großen Aufwand an Edelmetall, lange Arbeitszeiten und hohe Unkosten erreicht werden. Aber auch dann

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 35 (1937) S. 114/5.

ist z. B. die galvanische Vergoldung dem Doublé hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit noch unterlegen.

Die elektrolytische schwache Nachvergoldung von Doublé erfolgt lediglich zum Überdecken der bei der Verarbeitung von Doublé-Walzmaterial freigelegten Schnittkanten und Lötstellen.

Das **Awidor-Hartvergoldungsverfahren DRP.**¹⁾ (Erfinder J. A. WINKLER, Pforzheim) brachte den angestrebten Wandel hinsichtlich Anwendungsbereich und Schichteigenschaften der galvanischen Vergoldung.

Die größten Vorteile sind:

1. Abscheidung eines sehr harten, aber leicht polierbaren Niederschlages einer Goldlegierung,
2. Erzeugung beliebiger Goldtönungen, je nach Wahl der Anodenlegierung,
3. Konstanz der festgelegten Niederschlagsfeinheit durch Verwendung löslicher Anoden,
4. Aufrechterhaltung der ursprünglichen Materialhärte und Elastizität durch Vermeidung jeder Erhitzung beim Galvanisieren,
5. allseitig gleich starke Goldlegierungsschichten durch gutes Streuvermögen der Bäder,
6. kein Verlust an Edelmetall infolge Verarbeitung unplattierten Materials und nachträglicher Hartvergoldung,
7. gleichmäßige, widerstandsfähige Hartgoldschicht auch auf Lötstellen bei zusammengesetzten Gegenständen.

2. Das Wesen des Awidor-Verfahrens.

Die bis zur Entwicklung dieses Verfahrens unternommenen Versuche, höher legierte Goldniederschläge auf galvanischem Wege zur Abscheidung zu bringen, scheiterten, sobald man anstrebte, die technisch bedeutsamen Legierungen von Gold mit Nickel herzustellen, die dem sogenannten Weißgold ähneln und große Härte aufweisen sollen. Der durch Härtezusatzsalz erzielbare Nickelgehalt der galvanischen Goldniederschläge bleibt fast stets unter 0,2%, ohne daß eine merkliche Farbänderung eintritt.

Die Maßnahme, eine Legierungsbildung durch thermische Nachbehandlung herbeizuführen und dadurch die Oberfläche widerstandsfähiger zu machen, hat den Nachteil, daß die Härte des Grundmaterials, die für die Widerstandsfähigkeit und die Elastizität von besonderem Einfluß ist, verloren geht, und daß mit Zinn gelötete Stellen überhaupt nicht vorhanden sein dürfen.

Die Ursache für das Versagen aller bisherigen Maßnahmen zur Abscheidung harter, legierter Edelmetallüberzüge liegt in erster Linie darin, daß die Abscheidungspotentiale der in Frage stehenden Metalle sehr weit auseinander liegen. Arbeitet man mit niedrigen Badspannungen, so schlagen sich die am leichtesten abscheidbaren Metalle auf der Ware nieder, d. h. bei einem Gold und Silber enthaltenden Elektrolyten das Silber, bei einem Gold und Nickel enthaltenden Bade nur das Gold. Im Falle höherer Stromdichten, die evtl. das am schwersten abscheidbare Metall auch mit zur Ausfällung bringen könnten, schlagen sich in erster Linie die leicht abscheidbaren Metalle in lockerer, schwammiger Form mit geringen Beimischungen des Zusatzmetalles nieder, während an den Anoden gleichzeitig Polarisationserscheinungen auftreten, die ein weiteres Inlösengehen derselben verhindern und zu einer raschen Verschiebung der Elektrolytzusammensetzung führen.

¹⁾ DRP. 576 585 vom 14. 5. 1931; A. P. 1 951 893 vom 4. 5. 1932; Can. P. 333 186 vom 9. 5. 1932; E. P. 396 191 vom 13. 5. 1932; F. P. 737 031 vom 27. 9. 1932; It. P. 316 414 vom 11. 5. 1932; Schwz. P. 161 317 vom 9. 5. 1932.

Durch das LPW-Awidor-Verfahren wurden die Vorbedingungen geschaffen, um Metalle von niedrigem Abscheidungspotential aus ein und demselben Bade mit anderen Metallen von wesentlich höher liegendem Abscheidungspotential zusammen als Legierung abzuscheiden.

Gemäß der Erfindung wird dies dadurch erreicht, daß man an Stelle des konstanten Gleichstromes in verhältnismäßig rasch aufeinanderfolgenden Perioden Stromstöße in das elektrolytische Bad leitet, deren Spannung und Stromstärke verschieden hoch sind. Die Maximal- und Minimalwerte der letzteren wurden bei der praktischen Entwicklung des Verfahrens dem Lösungspotential der Anoden bzw. den Abscheidungspotentialen der niederzuschlagenden Metalle angepaßt.

Es besteht die Möglichkeit, fertig legierte Anoden zu benutzen oder mehrere Anoden aus den der gewünschten Legierung zugehörigen Metallen in das Bad einzuhängen. Im ersteren Falle werden alle Anoden mit einer Stromzuleitung versehen, im zweiten Falle z. B. die Goldanoden für sich und die Nickelanoden für sich in getrennten Stromkreisen angeschlossen, so daß während der einzelnen Perioden nur immer eine Anodengruppe Strom erhält und die anderen stromlos im Bade hängen. Dieses Arbeiten mit verschiedenartigen Anoden gestattet zwar eine vielseitige Veränderung der kathodisch abgeschiedenen Niederschläge, setzt jedoch eine größere Anzahl von Elektrolyt- und Niederschlagskontrollen voraus, ehe man die Abscheidungsnormen für eine bestimmte Niederschlagsart für den Betrieb festlegen kann.

Vorteilhafter und für den vorliegenden Zweck betriebssicherer ist das Arbeiten mit Anoden einer konstanten Legierung. Es hat sich hierbei gezeigt, daß nach Ermittlung der geeigneten Spannung bzw. Stromdichte für die einzelnen Stromimpulse auch das Verhältnis der im Elektrolyt gelösten Metalle konstant gehalten werden kann, weil die an den Anoden auftretende Polarisation stets wieder durch die kurzfristigen Stromunterbrechungen aufgehoben wird. Unter diesen Arbeitsverhältnissen lassen sich dann auch an der Kathode Legierungsniederschläge konstanter Zusammensetzung und Färbung abscheiden.

Eine etwa gewünschte Veränderung des Legierungsverhältnisses oder der Farbe vermag man jederzeit durch Veränderung der Impulsdauer bzw. der in den einzelnen Schaltphasen angewandten Stromstärke hervorzurufen.

Die für die Anoden benutzten Legierungen können auch gleichzeitig andere Metalle, wie Kupfer, Silber und Nickel, enthalten, je nachdem, welche Farbe die Grüngold-, Rotgold- oder Weißgold-Niederschläge aufweisen sollen.

3. Die technische Ausrüstung einer Awidor-Hartvergoldungsanlage.

Die gesamte Apparatur, Schalttafel mit Instrumenten und Reglern, Badbehälter, Stromschalter und Umlaufapparatur für die Ware sind zu einem geschlossenen Tischapparat zusammengebaut (Abb. 461).

Die beiden Vergoldungsbäder und der Spülbehälter ruhen in einem Winkeleisen-gestell, das mit weiß emaillierten Schutzblechen verkleidet ist. Regler und elektrische Meßinstrumente werden versenkt eingebaut.

Die Stromquelle soll eine Maschinenspannung von 6 V aufweisen und eine für die elektrolytische Entfettung und Awidorvergoldung ausreichende Ampereleistung besitzen. Die Stromquelle und die verschiedenen Regler müssen gut aufeinander abgestimmt sein, andernfalls gibt eine überhandnehmende Wasserstoffentwicklung zu fehlerhaften Niederschlägen Anlaß.

Die Umlaufgeschwindigkeiten des Schalters und Warenringes liegen fest. Beide Antriebe, von einem 0,5-PS-Getriebemotor ausgehend, lassen sich getrennt ein- und ausschalten. Hierdurch werden bequeme Einregulierung des Stromes und Be-

schickung des Bades erreicht. Die Schaltphasen lassen sich auf der Instrumententafel ablesen und einstellen. Jedes Bad besitzt getrennte Stromregulierung, so daß im Bedarfsfall verschiedene Goldfarben erzeugt werden können. Eine Baduhr mit Signallampe zeigt den Ablauf der Vergoldungszeit an.

Der zweiteilige Warenring läßt sich außerhalb des Bades beschicken.

Die Erzeugung und Regelung der sich periodisch in bestimmtem Rhythmus wiederholenden Stromimpulse geschieht durch einen gleichmäßig umlaufenden Schalter mit mehreren Schaltsegmenten, über die der Strom nacheinander durch eine Serie paralleler Stromkreise durch den umlaufenden Stromabnehmer den Awidorbädern zugeleitet wird. In jedem Stromkreis liegen regelbare Widerstände, so daß sich jeder Stromimpuls an Hand von Präzisionsinstrumenten in seiner Stärke beliebig einstellen läßt. Auf diese Weise können die Badspannungen und Stromdichten in kurzen Zeitintervallen soweit gesteigert werden, daß selbst das in dem Elektrolyten und den Anoden vorhandene Nickel in verhältnismäßig hohem Prozentsatz mit in den Niederschlag eingeht. Ohne diese Apparatur würden sich bei gleichen Dauerstromdichten nur schwammige Goldniederschläge ergeben und die auftretende Polarisation der Legierungsanoden eine völlige Unlöslichkeit derselben verursachen.

Die zu galvanisierende Ware zirkuliert an dem vorgenannten Warenring befestigt im Bade, so daß ein dauernder Wechsel in der Gegenüberstellung zu den einzelnen Anoden und dadurch größte Gleichmäßigkeit in der Verteilung des Niederschlages, seiner Zusammensetzung und Farbe erreicht wird.

Für bestimmte Legierungen bzw. Goldfarben sind die Größenordnungen der einzelnen Stromimpulse bereits festgelegt, für andere Legierungsverhältnisse müssen sie auf empirischem Wege ermittelt werden.

Die Abscheidung von Goldniederschlägen verschiedener Karätigkeit aus ein- und demselben Bade und mit denselben Anoden ist an sich möglich, jedoch in Hinsicht auf die Gleichmäßigkeit der gewünschten Niederschläge und die Konstanthaltung des Elektrolyten nicht zu empfehlen. Man wird also bei Bedarf verschiedene Elektrolyte und Legierungsanoden zur Verfügung halten und von Fall zu Fall den Elektrolyten in der Apparatur austauschen oder mehrere Apparate parallel arbeiten lassen.

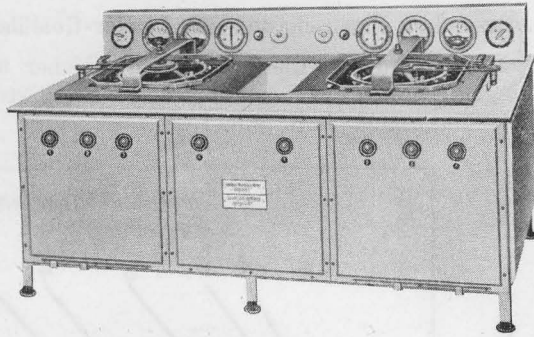
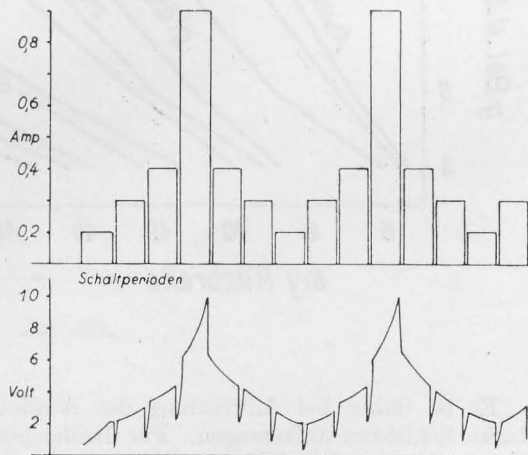


Abb. 461.



Awidor-Verfahren

Abb. 462.

Durch das praktische Arbeiten mit Awidor-Anlagen ist nachgewiesen worden, daß der Niederschlag bis auf kleine Abweichungen nach oben und unten in seinem Feingehalt der gleiche bleibt, wie derjenige der benutzten Anoden.

Außer Gold-Nickel-Niederschlägen lassen sich solche aus Gold-Silber-Kupfer-Nickel abscheiden. Die graphische Darstellung (Abb. 462) zeigt schematisch den Stromverlauf in den Awidor-Bädern.

4. Besondere Eigenschaften des Awidor-Goldüberzuges.

Der Goldniederschlag besitzt eine bisher unerreichte Härte trotz des hohen Feingoldgehaltes der Legierung. Die Ritzhärte ist noch höher als diejenige von Nickelüberzügen (Abb. 463).

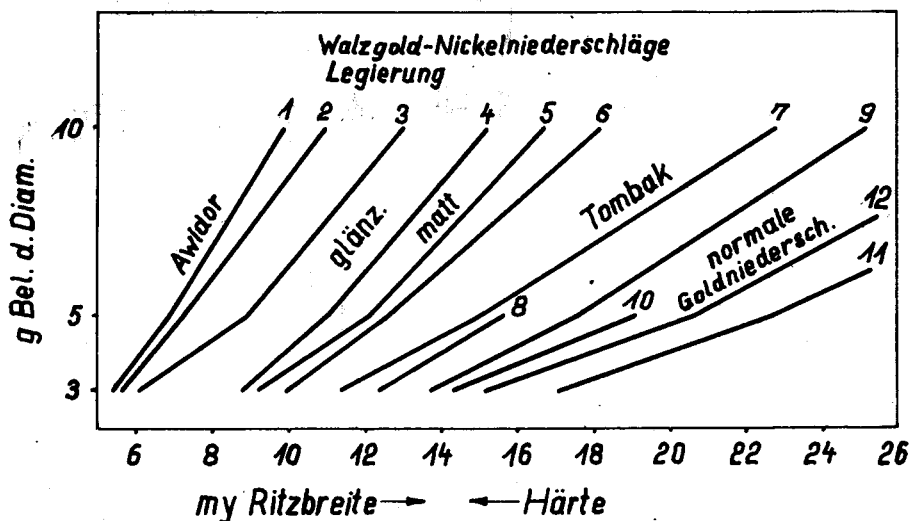


Abb. 463.

Es ist daher bei Anwendung des Awidor-Verfahrens nicht nötig, besonders starke Schichten aufzutragen. Für Brillengestelle hat sich auf Grund der praktischen Prüfung eine Auflagstärke von $10/_{000}$ – $20/_{000}$ als ausreichend ergeben. Eine solche von $30/_{000}$ wird als äußerst gute Qualität bezeichnet. Für eine Auflage von $10/_{000}$ ist eine Vergoldungsdauer von etwa 20–35 Minuten erforderlich, je nach Gewicht und Oberfläche der Ware, z. B. für Brillengestelle 15 Minuten, dagegen Metallarmbänder bis zu 35 Minuten. Eine Auflagstärke von 0,004–0,006 mm entspricht etwa einer Vergoldungsdauer von 1 Stunde.

Die Awidor-Hartgoldniederschläge sind anlaufbeständig bei über $850/_{000}$ Feingoldgehalt, praktisch porenfrei und so glatt, daß sie sich ohne Goldverlust leicht polieren lassen. Vorplattierungen können auf etwa $700/_{000}$ gehalten werden.

Durch das Arbeiten bei Zimmertemperatur tritt keine Verdunstung und kein unnötiger Verlust an Badflüssigkeit ein. Die Wirtschaftlichkeit wird durch Verwendung von legierten Anoden erhöht, es sind daher nur geringe Zusätze von teuren Goldsalzen erforderlich. Die laufende Kontrolle des Bades an freiem Cyankalium erfolgt mit Hilfe der LPW-Analyseneinrichtung Nr. 13.

5. Anwendungsgebiete.

Das Avidor-Verfahren kann überall dort zur Anwendung gelangen, wo es auf die Abscheidung widerstandsfähiger Vergoldungen ankommt, bei der Herstellung der Waren an goldplattierten Werkstoffen gespart werden soll oder Einrichtungen für deren besondere Verarbeitung nicht zur Verfügung stehen. Bedeutsam und wirtschaftlich erfolgreich ist die Einführung in der Fabrikation von Taschen- und Armbanduhrgehäusen, Brillen- und Klemmergestellen, optischen Erzeugnissen, Schmuck und Ketten, Bleistifthaltern, Schreibfedern, Füllhaltern u. a. m.

Da diese Waren erst am Schluß der Formgebung vergoldet werden, kann zur Herstellung Tombak oder ähnliches Rohmaterial verwendet, dasselbe schließlich auch gelötet werden.

VI. Anwendungsgebiete der Vergoldung.

Infolge seiner hohen Anlaufbeständigkeit und seines ansprechenden Aussehens wird das Gold von alters her für Schmuckzwecke verwendet, wobei ihm sein Seltenheitswert zustatten kommt. Uhren, Ringe, Ketten, Besteckteile, Tafelgeräte, kirchliche Geräte deuten die weite Verbreitung der galvanischen Vergoldung an. Wichtig ist auch die Vergoldung leonischer Drähte, die bereits beschrieben wurde.

Daneben hat die Beständigkeit gegen chemische Angriffe dazu geführt, die Vergoldung überall da einzusetzen, wo ein Gegenstand mit angreifenden Stoffen in Berührung kommt, seine Oberfläche und sein Gewicht aber nicht verändern darf. Analytische Gewichtsätze, elektrische Kontakte, Kalorimeterbomben u. a. werden in großem Maßstabe vergoldet.

Zur Vergoldung von Rasierapparaten wurde vor einigen Jahren in Amerika eine automatische Anlage errichtet, die pro Tag 50 000 Apparate zu vergolden hat¹⁾. Die aus Messing bestehenden Teile werden in Seifenlösung getaucht, gespült, kathodisch, dann anodisch entfettet, gespült, in Cyanidlösung getaucht, gespült, vergoldet, zur Rückgewinnung ruhend, dann fließend kalt gespült, heiß gespült und mit Kalt- und Warmluft getrocknet.

Als Kuriosum sei erwähnt, daß eine amerikanische Firma ein für eine Ausstellung bestimmtes Automobilchassis in allen 2031 Einzelteilen mit einer 24karätigen Goldauflage versehen ließ. Die Gesamtoberfläche betrug rund 1600 dm², der Wert des Chassis 30 000 Dollar, die zur Vergoldung erforderliche Arbeitszeit 300 Stunden.

VII. Wiedergewinnung des Goldes aus Rückständen.

Diese verläuft analog der Aufarbeitung von Silberresten.

Entgoldungssäuren werden in einer Abdampfschale unter einem Abzug bis zur Syrupkonsistenz eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit der etwa fünffachen Menge warmen Wassers auf und fällt aus dieser Lösung das Gold mit Eisenvitriol, wobei es sich als dunkelbraunes Pulver abscheidet. Man trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit durch Abhebern oder Filtrieren, wäscht mit schwach salzsaurem Wasser einigemal aus, trocknet das Goldpulver und kann es bei Bedarf in Königswasser lösen, um es auf bekannte Weise zu Chlorgold zu verarbeiten.

Aus cyanidischen Lösungen wird Gold auf die bei Silber beschriebene Art mit Zinkstaub oder Leichtmetallpulver ausgefällt. Den Niederschlag kocht man zur Trennung vom Zink mit Salzsäure, anschließend zum Entfernen von Silber und Kupfer mit Salpetersäure aus, wäscht ihn und löst ihn wieder in Königswasser.

¹⁾ U.: Metal Ind., N. Y. 27 (1929) S. 551/2.

In der amerikanischen Großindustrie wird nach Mitteilung von F. K. SAVAGE¹⁾ das Gold auf elektrolytischem Wege zurückgewonnen. Man verwendet zu diesem Zweck als erstes Spülwasser eine Lösung von 2–4 g/l Cyannatrium. Das Spülgefäß ist mit Leitungsarmatur, Kohleanoden und Messingkathoden versehen. Es ist direkt an die 6-V-Maschine angeschlossen und arbeitet stets, wenn vergoldet wird, also wenn gespült wird. Das übergeschleppte Gold wird auf diese Weise sofort wieder niedergeschlagen. Die vergoldeten Messingkathoden werden von Zeit zu Zeit aufgearbeitet, indem das Kathodenblech in Salpetersäure herausgelöst, anschließend das Gold in Königswasser gelöst und als Knallgold gefällt wird.

Um eine Cyanidlösung auf Gold zu prüfen, raucht man eine Probe mit Schwefelsäure ab. Gold fällt als brauner Niederschlag. In sauren Lösungen bedient man sich der geschilderten Eisenvitriolfällung im kleinen Maßstab.

12. Platinmetalle.

I. Eigenschaften und Verwendung.

1. Einleitung.

Unter dem Begriff „Platinmetalle“ faßt man das Platin selbst und die fünf Metalle zusammen, die ihm weitgehend ähnlich sind und auch meist mit ihm zusammen als Begleiter oder Legierungsmetalle vorkommen. Die Gruppe besteht somit aus Ruthenium (Ru) — Rhodium (Rh) — Palladium (Pd) — Osmium (Os) — Iridium (Ir) — Platin (Pt), geordnet nach steigendem Atomgewicht. Die Metalle gehören sämtlich zur VIII. Gruppe des periodischen Systems, also der Eisengruppe. Da außer ihren Eigenschaften auch die Möglichkeit ihrer Anwendung als elektrolytische Überzüge sehr übereinstimmen, sollen sie gemeinsam besprochen werden.

2. Chemische Eigenschaften.

Von den chemischen Eigenschaften interessiert besonders die Beständigkeit gegen Säuren und Laugen sowie gegen die Bestandteile der Atmosphäre, und zwar bei Raumtemperatur wie bei stärkerer Erhitzung.

Trotz der allgemein sehr hohen chemischen Widerstandsfähigkeit bestehen doch innerhalb der Gruppe deutliche Unterschiede im Verhalten gegen angreifende Agenzien. So werden nur Platin und Palladium von Königswasser gelöst, während kochende Salpetersäure nur das Palladium, kochende Schwefelsäure nur das Platin leicht in Lösung zu bringen vermag. Die anderen vier Metalle sind gegen die genannten Säuren und Säuregemische unempfindlich, wie auch Salzsäure und Flußsäure auf alle sechs Metalle ohne Einwirkung sind. Nach Mitteilung von R. H. ATKINSON und A. R. RAPEL²⁾ widerstand ein auf Silber aufgebracht 0,0025 mm starker Rhodiumüberzug 30 Minuten der Einwirkung von kochendem Königswasser. Stark alkalische Schmelzen greifen alle diese Metalle mehr oder weniger an. Iridium ist relativ am beständigsten. Es wird von Königswasser nur angegriffen, wenn es mit Platin legiert ist.

Die Temperaturbeständigkeit des Palladiums und Platins ist gut. Für einen Palladium-Niederschlag von 0,0004 mm auf Kupfer oder Nickel werden 400° genannt, wenn der ganze Körper dieser Temperatur ausgesetzt ist. Auch Platinniederschläge sollen bis 400° beständig sein.

¹⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 160.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 32 (1934) S. 119/21.

3. Physikalische Eigenschaften¹⁾.

Farbe, Härte und Reflexionsvermögen sind diejenigen physikalischen Eigenschaften, die auf die Anwendung der Platinmetalle bestimmend einwirken. Besonders zur Veredlung des Silbers, wenn man so sagen darf, werden diese Eigenschaften wertvoll. Silber, welches dem Angriff der Atmosphäre, besonders des Schwefelwasserstoffs, in so hohem Maße unterliegt, das außerdem infolge seiner Weichheit gegen mechanische Abnutzung eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit besitzt, reizt bei seiner Verwendung zu Schaustücken und Schmuckwaren ganz besonders dazu, ihm ein geeignetes Metall als Schutzüberzug zu geben, das seine guten Eigenschaften nicht beeinträchtigt, die schlechten jedoch verbessert.

Farbe und Reflexionsvermögen des Rhodiums lassen dieses als geeigneten Schutz erscheinen, wenn auch das Reflexionsvermögen das des Silbers nicht ganz erreicht (Abb. 464)²⁾.

Zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit silberner Teile wird oft auch das Platin verwendet.

Die Farbe der Platinmetalle liegt in allen Fällen zwischen silberweiß und graublau, wobei Rhodium und Platin das hellste, Iridium und Osmium das dunkelste Aussehen zeigen.

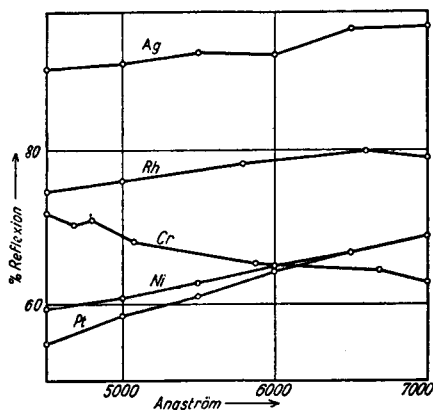


Abb. 464.

4. Anwendungsbeispiele.

Aus den beschriebenen Eigenschaften der Platinmetalle ergeben sich die Anwendungsmöglichkeiten. Ihre chemische Beständigkeit macht sie geeignet zum Schutz von Apparaturen gegen chemische Angriffe. Kontakte, deren Oberfläche sich nicht verändern darf, werden ebenfalls mit Platinmetallen überzogen. Die gleiche Eigenschaft, verbunden mit ihrer Farbe, ist der Grund für die verbreitete Anwendung in der Schmuckwarenindustrie zum Schutze von silbernen Teilen gegen das lästige Anlaufen. Das Reflexionsvermögen, besonders des Rhodiums, begründete seine Verwendung zur Herstellung von Reflektoren.

Trotz des hohen Preises dieser Metalle ist ihre Anwendung wirtschaftlich, da die in Frage kommenden hauchdünnen Schichten einen Schutz auf lange Zeit gewährleisten und keinerlei mechanische Nachbehandlung erfordern.

Für den Preis bestimmend ist die Seltenheit der Platinmetalle. Zur Veranschaulichung sei erwähnt, daß die Weltproduktion an Platin 1938 bei etwa 10000 kg, die der übrigen Platinmetalle zusammen bei ungefähr 2500 kg im gleichen Jahr lag, während zum Vergleich die Zinkweltproduktion sich im Jahre 1930 bereits auf 1,5 Millionen Tonnen belief.

II. Allgemeines über die elektrolytische Abscheidung der Platinmetalle.

Die für die Abscheidung der wichtigsten Platinmetalle benutzten Bäder sind zum Teil die gleichen, d. h. auf demselben Anion aufgebaut. Speziell für die Nitrit- und Amminocyanidbäder gilt dies, welche sowohl zur Platin-, wie zur Palladium-

¹⁾ Siehe Tabellen im Teil IV.

²⁾ G. GRUBE u. E. KESTING: Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 948/58.

und Rhodiumabscheidung Verwendung finden. Im folgenden sind die Metalle in der Reihenfolge ihrer Verbreitung einzeln besprochen. Wegen des Umfangs des vorliegenden Fach- und Patentschrifttums kann die Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, sie soll nur Beispiele geben. Wem daran gelegen ist, eine Literaturübersicht zu erhalten, der sei auf GMEIN'S Handbuch der anorganischen Chemie¹⁾ verwiesen.

III. Platin.

Die große Zahl der für die Abscheidung des Platins bestehenden Arbeitsvorschriften ist bei GMEIN¹⁾ und J. B. KUSHNER²⁾ in einzelne Gruppen nach dem Anion des Elektrolyten unterteilt. Eine ähnliche Einteilung ist zur übersichtlicheren Schilderung hier gewählt. Geschichtlich interessant ist, daß in die Patentliteratur als erstes das E. P. 7304 von ELKINGTON aus dem Jahre 1837 eingegangen ist, der eine Platinchloridlösung als Sud benutzte. Die geschichtliche Entwicklung der Platinierung wurde von R. W. HARBISON und E. T. RICHARDS³⁾ ausführlich beschrieben.

1. Chloridbäder.

Dieser Gruppe von Bädern kommt heute keine Bedeutung mehr zu, wenn auch die darin enthaltenen Niederschläge zum Teil, besonders bei Zusatz eines organischen Stoffes, brauchbar waren. Ihre geringe Stabilität und die dunklen und oft ungleichmäßigen Niederschläge machten die Neuentwicklung anderer Badtypen notwendig, die besonders in den letzten zehn Jahren zu guten Resultaten führte.

Als Grundlage der Chloridbäder dienen Platinchlorid ($\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),

Platinchlorwasserstoffsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Ammoniumchloroplatinat [$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], angesäuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure.

Von den zwischen 1840 und 1900 aufgekommenen, recht zahl-

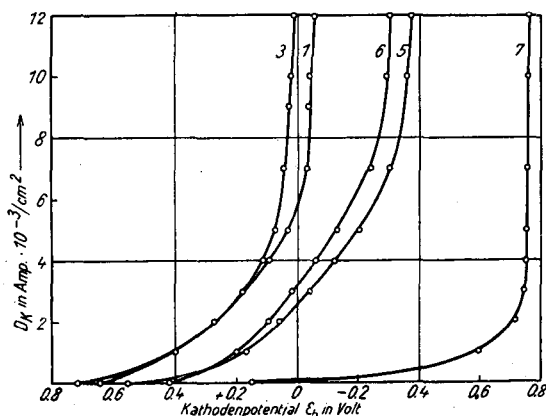


Abb. 465.

reichen Badrezepten verdient der Vorschlag von R. BÖTTGER⁴⁾ die größte Beachtung, da sich das empfohlene Bad lange Zeit durchsetzen konnte. Nach seiner Vorschrift löst man 500 g Citronensäure in 2 l Wasser und neutralisiert vorsichtig mit Ätznatron. In die siedende Lösung trägt man unter Umrühren den aus 75 g trockenem Platinchlorid frisch bereiteten „Platinsalmiak“ (Platinammoniumchlorid) ein, erhitzt bis zum völligen Lösen, läßt erkalten und verdünnt mit Wasser auf 5 l. Als Leitsalz kann man 4–5 g/l Ammonchlorid zusetzen. Das Bad arbeitet bei 80–90° mit 5–6 V Badspannung. Über die Stromdichte ist nichts angegeben. Durch den Zusatz des organischen Bestandteils und die damit verbundene

¹⁾ Ausführliche Übersicht über die Abscheidung aller Platinmetalle im Teil Platin, A. (SV.) S. 388.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 131, 182.

³⁾ Oberflächentechn. 38 (1940) S. 181/3.

⁴⁾ J. Franklin Inst. 106 (1878) S. 348.

Komplexbildung wird die Stabilität des Bades erhöht und die Bildung feinkörniger Niederschläge begünstigt. G. GRUBE und D. BEISCHER¹⁾ nahmen für dieses Bad die Stromdichtepotentialkurven auf, die in der Abb. 465 als Kurven 5 und 6 (bei 20 bzw. 75°) wiedergegeben sind.

Allgemein ist daraus zu ersehen, daß die Abscheidung des Platins mit starker Verzögerung verläuft. Das Potential erreicht schon bei geringen Stromdichten Werte, die eine Mitabscheidung von Wasserstoff zulassen, so daß die Stromausbeute eine Höhe von 50% in den seltensten Fällen überschreitet. Die Kurve 7 ist im gleichen Bade nach Zusatz von Ätznatron erhalten. Man sieht, daß durch diese Zugabe die Polarisierung noch erhöht wird.

Wegen der geringen Lebensdauer derartiger Bäder infolge der Anreicherung an organischen Salzen wurde dieser Badtyp verlassen, sobald mit andersartigen Zusammensetzungen bessere Erfahrungen vorlagen.

2. Phosphatbäder.

Der Vorschlag, Phosphate zum Ansetzen von Platinbädern zu verwenden, stammt von ROSELEUR²⁾. Diese Bäderart ist somit nur wenig jünger als die oben beschriebene. Die darin erhaltenen Niederschläge waren gut, die Bäder selbst stabiler als die Chloridbäder. So wurde das ROSELEURsche Bad zum Ausgangspunkt für zahlreiche Präparationen auf gleicher Grundlage. Obwohl diese Bäder noch Chlorid aus dem Platinchlorid enthalten, ist doch ihr Hauptbestandteil das Phosphat.

PFANHAUSER sen. empfahl folgendes Bad:

Platinchlorid	4 g/l
Ammoniumphosphat	20 g/l
Natriumphosphat	100 g/l.

Wie Verfasser feststellte, ist es in diesem Bade möglich, die Niederschlagsstärke so weit zu treiben, daß nach Herauslösen der Unterlage Gebilde aus Platin, wie Folien, Hohlgefäße, Rohre u. dgl., erhalten werden. Ein Zusatz von 25 g/l Ammonchlorid und einigen Tropfen Ammoniak erwies sich hierbei als günstig. Die Arbeitsbedingungen sind: 70–90°, 3–4 V, 1 A/dm². Bei höherem Metallgehalt sind Stromdichten von 3–5 A/dm² anwendbar.

Ein Bad ähnlicher Zusammensetzung bezogen GRUBE und BEISCHER¹⁾ in ihre Untersuchung ein und erhielten darin ausgezeichnete Niederschläge. Die Abscheidung verläuft, wie aus Abb. 465, Kurve 1 und 3 (bei 20 bzw. 75° aufgenommen) hervorgeht, mit nicht ganz so hoher Polarisierung wie im Chloridbad. Ein Nachteil des Phosphatbades ist die umständliche Art der Bereitung. Man muß die Lösung zwecks völliger Umsetzung und Bildung des Komplexes stundenlang kochen. Das anschließend beschriebene Nitritbad ergibt gleich gute Niederschläge und ist einfacher zu bereiten.

3. Nitritbäder.

Einen gewaltigen Aufschwung hat die Platinierung durch die Entdeckung von W. KEITEL und H. E. ZSCHIEGNER³⁾ erfahren, die 1927 die Eignung des cis-Dinitrodiamminplatins $[(\text{NO}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]$ für die galvanische Abscheidung fanden. Die

¹⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 38/45.

²⁾ ROSELEUR u. M. LANAUX: Dinglers polytechn. J. 138 (1855) S. 318.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 273/5; A.P. 1779436 und 1779457 vom 28. 10. 1930.

Patente hierzu sind fast sämtlich im Besitz der Baker & Company, Inc., Newark¹⁾. Das Badsalz ist unter dem Namen „Platinum P-Salz“ in Amerika bekannt geworden. Es wird in 5proz. Ammoniak gelöst und mit verschiedenen Leitsalzen versetzt. Folgende Zusammensetzung wird als Beispiel genannt:

Platin als Diamminonitrit	10 g/l
Ammoniumnitrat	100 g/l
Natriumnitrit	10 g/l
Ammoniak	50 g/l.

Bei 95° und 4–5 V ist eine Stromdichte von etwa 1,3 A/dm² zu erreichen. Die Stromausbeute beträgt etwa 10%.

Auch diese Bäderart wurde von GRUBE und BEISCHER²⁾ untersucht. Es wurden die gleichen, für Platin charakteristischen Stromdichtepotentialkurven erhalten wie in den erwähnten Fällen. Die Kurven 8 und 11 der Abb. 466 sind bei 18°, 9 und 12 bei 95° aufgenommen, 11 und 12 mit höherem Ammoniumnitratgehalt.

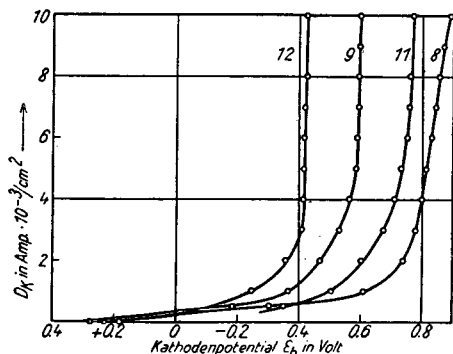


Abb. 466.

Die gute Eignung dieses Badtyps wurde durch die Untersuchung bestätigt. Bei 18° und 95° wurden mit 0,3–1 A/dm² gleichgute Niederschläge erhalten wie in den Phosphatbädern, wobei das Nitritbad noch den Vorteil leichter Herstellung besitzt. Man versetzt Platinchlorwasserstoffsäure mit Natriumnitrit, entfernt das sich bildende Stickoxyd durch kurzes Kochen, setzt Ammoniak und evtl. Ammoniumnitrat zu und erhält so das

fertige Bad. Das zeitraubende Isolieren eines Salzes ist hierbei nicht erforderlich.

Verschiedene nicht ammoniakalische Nitritbäder wurden ebenfalls vorgeschlagen und unter Patentschutz gestellt. So besitzt die Firma Heraeus G.m.b.H., Hanau, das DRP. 564088 vom 8. 11. 1931 auf die Abscheidung aus einem neutralen, mit Natriumplatinnitrit angesetzten Bade. Ein saures Bad auf gleicher Basis stammt von POWELL und DAVIES, die Patente befinden sich in den Händen der Johnson, Matthey & Company Ltd., London.

4. Alkaliplatinatbäder.

Grundstoff für die meisten dieser Bäder ist das Natriumhexahydroplatinat $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$. Die ersten der Patente, die fast sämtlich im Besitze der Johnson, Matthey & Company Ltd., London sind, stammen von POWELL und Mitarbeitern³⁾. Als Beispiel für eine derartige Lösung wird angegeben⁴⁾:

Natriumhexahydroplatinat $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,5 g/l
Natriumhydroxyd	5,1 g/l
Natriumoxalat	5,1 g/l
Natriumsulfat, wasserfrei	30,8 g/l

Badtemperatur 65–80°, Badspannung 1–6 V. Die anfänglich gute Streuung sinkt bei weniger als 0,7% Platin erheblich. Bei 0,8 A/dm² und einer praktischen Strom-

¹⁾ Zusammenstellung siehe bei GMELIN: Platin A (SV.) S. 388.

²⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 38/45.

³⁾ E.P. 363569 und 367588 vom 12. 3. 1931.

⁴⁾ E. C. DAVIES u. A. R. POWELL: J. Electrodepositors' techn. Soc. 13 (1937) Nr. 26.

ausbeute von annähernd 100% erhält man in 4 Minuten einen Niederschlag von etwa $0,09 \text{ g/dm}^2$, entsprechend einer Schichtstärke von $0,00045 \text{ mm}$. Bei Inkaufnehmen einer geringeren Stromausbeute läßt sich die Stromdichte auf $1,5 \text{ A/dm}^2$ steigern.

R. H. ATKINSON¹⁾ beurteilt das „Hydroxydbad“ sehr gut, stellt aber eine gewisse Neigung zur Zersetzung nach längerer Betriebsdauer fest.

Da diese Bäder gegen Cyanid empfindlich sind, soll nur in Phosphatlösungen entfettet werden.

5. Cyanidbäder.

Die Möglichkeit der Abscheidung des Platins aus Lösungen von Kaliumplatin-cyanid $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ist von verschiedenen Forschern untersucht und — verneint worden²⁾³⁾. G. GRUBE und D. BEISCHER⁴⁾ kamen bei der Nachprüfung zu dem gleichen Resultat.

Nach Patenten der Mond Nickel Company Ltd., London⁵⁾ liefert jedoch ein Elektrolyt, der aus der Lösung eines komplexen Amminsalzes des Platins besteht, „welches im Molekül mindestens eine gegebenenfalls koordiniert mit dem Metall verbundene CN-Gruppe besitzt“, brauchbare Niederschläge bei einer Stromausbeute von 5%, $0,4 \text{ A/dm}^2$. 70° . Niederschlagsdauer 15–30 Minuten.

6. Saure Lösungen einfacher Salze.

Nach einem Patent der W. C. Heraeus G.m.b.H., Hanau⁶⁾, wird das Platin aus einer sauren Sulfatlösung abgeschieden. Genauere Angaben hierüber liegen nicht vor.

IV. Rhodium.

1. Chloridbäder.

Die Möglichkeit der elektrolytischen Abscheidung des Rhodiums war schon 1891 bekannt, wurde jedoch nur für analytische Zwecke ausgewertet. Das erste Patent auf die galvanische Abscheidung dieses Metalls wurde P. MARINO, London⁷⁾ erteilt. Er benutzte einen Elektrolyten aus Natrium-Rhodium-Chlorid, Magnesiumborcitrat und einem organischen Reduktionsmittel. Lösungen von Natrium-Rhodium-Chlorid Na_3RhCl_6 und Ammonium-Rhodium-Chlorid $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5$ wurden von G. GRUBE und E. KESTING⁸⁾ untersucht. Sie erhielten in der Natriumsalzlösung spröde und für die Praxis unbrauchbare Niederschläge, während das mit dem Ammoniumdoppelsalz angesetzte Bad nickelähnliche Überzüge lieferte. Aus der Stromdichtepotentialkurve⁸⁾ (Abb. 467) ist die starke, mit steigendem Säuregehalt wachsende Polarisierung zu ersehen, die in allen untersuchten Rhodiumbädern im Prinzip die gleiche ist und auf die geringe Dissoziation der Komplexe zurückgeführt werden muß.

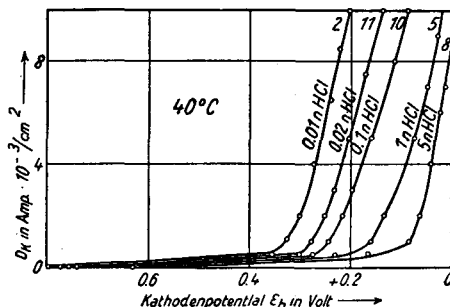


Abb. 467.

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 13 (1937) Nr. 25.

²⁾ T. WILM: Ber. dtsh. chem. Ges. 21 (1888) S. 1434/54.

³⁾ N. DEMASSIEUX u. J. HEYROVSKY: Bull. Soc. chim. France [4] 45 (1929) S. 30/5.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 38/45.

⁵⁾ DRP. 614801 vom 1. 10. 1933.

⁶⁾ Schwz.P. 176638 vom 17. 2. 1934.

⁷⁾ A.P. 1073432 vom 16. 9. 1913.

⁸⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 948/58.

Praktische Bedeutung kommt dem Chloridbade nicht zu, da die später entwickelten Bäder hochglänzende Niederschläge unter günstigeren Bedingungen liefern.

2. Sulfatbäder.

Lösungen von Rhodiumhydroxyd in Schwefelsäure sowie schwachsaure Lösungen der Alkali-Rhodiumsulfate ergeben weiße, festhaftende Niederschläge, die in Aussehen und Qualität weitgehend unempfindlich gegen Verschiebungen der Elektrolytzusammensetzung¹⁾ sind. Konzentrationsänderungen von 1–10 g/l Rhodium und bis zu 30 g/l Schwefelsäure ändern den Ausfall der Niederschläge nicht. Das ist insofern von Bedeutung, als sich stärker angesäuerte Bäder durch Zulösen von Rhodiumhydroxyd regenerieren lassen. Die Stromausbeute eines solchen Bades mit 1,7 g/l Rh wurde bei 20° und 0,2–0,35 A/dm² zu 80–85% gefunden.

Den einfachen Salzlösungen werden oft anorganische oder organische Salze zugesetzt. C. G. FINK und G. C. LAMBROS²⁾ erhielten hochglänzende Niederschläge aus folgendem Bade:

Rhodium als Hydroxyd	4 g/l
Ammoniumsulfat	30 g/l
Freie Schwefelsäure	80 g/l.

Das Bad arbeitet bei 50° und besitzt den großen Stromdichtebereich 0,5–9 A/dm².

Auch Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure u. a. sind als Zusätze vorgeschlagen worden³⁾.

Die in Deutschland im Handel befindlichen Rhodiumbäder sind meist auf Sulfatbasis aufgebaut. Ein Patent der W. C. Heraeus G.m.b.H., Hanau⁴⁾, schützt den Zusatz von Borsäure oder Borflußsäure zu schwefelsauren Lösungen. Diese Bäder arbeiten mit 2–4 V und 0,2–0,3 A/dm² bei Zimmertemperatur.

Eine ungewöhnliche Wirkung auf Rhodiumbäder besitzen bestimmte Kolloide oder kolloidbildende Stoffe⁵⁾. So verändert ein Zusatz von 0,5–5 g/l Benzoesäure oder deren Alkalisalz zu einem Rhodiumsulfatbad die Farbe der Niederschläge nach dunkelgrau bis schwarz, ohne dabei den Glanz zu beeinträchtigen. Den gleichen Einfluß sollen Gelatine, Stärke, Phenole, Zucker besitzen; die Badtemperatur beträgt 50°.

3. Phosphatbäder.

Auf die Verwendung von komplexem Rhodiumphosphat in schwefel- oder phosphorsaurer Lösung besitzt die Baker & Company Inc., Newark, mehrere Patente⁶⁾. Als Beispiel sei angeführt

Rhodiumphosphat	2 g/l
Phosphorsäure 85%	40 g/l
Stromdichte	2–3,5 A/dm ²
Temperatur	40–45°
Spannung	3–4 V.

Ein Nachpolieren der Niederschläge soll auch bei dicken Schichten nicht nötig sein.

¹⁾ GRUBE u. KESTING: Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 948/58.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 63 (1933) S. 181/6.

³⁾ A.P. 2057475 vom 31. 3. 1931 und A.P. 2057476 vom 9. 11. 1935; Baker & Co., Newark.

⁴⁾ DRP. 637777 vom 4. 4. 1935.

⁵⁾ HERAEUS, Hanau: DRP. 627264 vom 5. 6. 1935.

⁶⁾ Z. B. DRP. 621731 vom 18. 1. 1933.

GRUBE und KESTING¹⁾ untersuchten ein schwach alkalisches Phosphatbad aus

Rhodiumchlorid	5 g/l
Ammoniumphosphat	100 g/l
Ammoniumchlorid	10 g/l.

Die Lösung wird nach dem Ansetzen 1 Stunde gekocht, wobei die rote Farbe in Gelb übergeht. Das Bad besitzt bei 0,1 A/dm² ein Stromausbeutemaximum von 40%.¹⁾ Bei 0,2 A/dm² setzt bereits Wasserstoffentwicklung ein.

4. Nitritbäder.

Nach R. H. ATKINSON und A. R. RAPER²⁾ werden aus einem nach E. P. 374002³⁾ angesetzten Bade gute Niederschläge erhalten. Dieses besteht aus 5 g Rhodiumammoniumnitrit, gelöst in 1 l kochendem Wasser mit 20 cm³ Schwefelsäure, unter nachträglichem Zusatz von 100 g Natriumnitrit und 20 g Ammoniumnitrit. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Wasser zu 1 l gelöst. Man arbeitet bei 25° und mit 0,2–0,5 A/dm². Das Bad besitzt ein gutes Streuvermögen und liefert porenfreie, glänzende Niederschläge bis zu einer Stärke von 0,025 mm.

Das von KETTEL und ZSCHIEGNER empfohlene, auch zur Platinabscheidung geeignete Bad soll mit den übrigen Rhodiumbädern nicht konkurrieren können¹⁾.

5. Andere Vorschläge.

Das DRP. 667199 vom 29. 12. 1936 sieht Lösungen von Rhodiumhydroxyd in Salpetersäure vor, die bei einer Stromdichte von 2–2,5 A/dm² arbeiten. Näheres über dieses Bad ist nicht bekannt.

G. GRUBE und E. KESTING¹⁾ dehnten ihre Untersuchung auf Lösungen von Rhodiumhydroxyd in Kieselflußsäure, Borflußsäure, Oxalsäure und Perchlorsäure aus. In allen Bädern sind die erhaltenen Niederschläge ausgezeichnet. Das borflußsaure Bad hat den Nachteil der geringen Löslichkeit. Das Perchloratbad erwies sich als äußerst unabhängig von der Säurekonzentration. Die beobachteten Stromausbeuten liegen für die verschiedenen Lösungen bei maximal 80–90%.

V. Palladium.

R. H. ATKINSON und A. R. RAPER⁴⁾ hielten wegen ihrer Stabilität nur Lösungen von komplexen Salzen für die Abscheidung für geeignet, da die neutralen Lösungen einfacher Salze leicht hydrolysieren, während die angesäuerten dunkle Niederschläge liefern. Es werden besonders Lösungen der Komplexe K₂[Pd(NO₂)₄] oder [Pd(NH₃)₄]Cl₂ verwendet. Die Konzentration an Palladiumionen beträgt in diesen Lösungen 10^{-8,6} bzw. 10^{-16,5}. Als Beispiel wird genannt

Palladium als Palladiumnatriumnitrit . .	10 g/l
Natriumchlorid	30 g/l.

Das Bad arbeitet mit löslichen Anoden bei 40–50° und 0,1 A/dm². Niederschläge bis zu einer Stärke von 0,0025 mm fallen glänzend an.

¹⁾ Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 948/58.

²⁾ Metal Ind., N. Y. 32 (1934) S. 119/21.

³⁾ Vom 20. 5. 1932; A. Prior. vom 31. 5. 1930; Precious Metals Developing Co.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 42 (1933) S. 595/8.

Das E.P. 367587¹⁾ nennt als Beispiel

Palladiumammoniumnitrat	30 g/l
Natriumsulfat oder -nitrat	50 g/l
Phosphorsäure	10 g/l
Ammoniak, konz.	10 cm ³ /l
Dextrin	0,1 g/l.

Das Bad benötigt eine Temperatur von 65–80° und arbeitet mit Stromdichten von 0,3–2,5 A/dm². Bei 1,5 V wurde noch keine Wasserstoffentwicklung festgestellt.

Zum Schluß sei noch ein einfaches Phosphatbad angeführt, welches gute Niederschläge liefern soll. Nähere Angaben über dieses Bad liegen nicht vor.

Palladiumchlorid	5 g/l
Ammoniumphosphat	50 g/l
Natriumphosphat	250 g/l
Benzoesäure	2,5–3 g/l.

Die Patente der Palladiumabscheidung sind fast sämtlich im Besitze der Heraeus G.m.b.H.; Johnson, Matthey & Company Ltd.; Mond Nickel Company Ltd. und The International Nickel Company Inc.

Vor kurzer Zeit ist von der G. Siebert G.m.b.H., Hanau²⁾, ein alkalisches Glanzpalladiumbad auf den Markt gebracht worden, welches bei Raumtemperatur glänzende Niederschläge bis zu 0,001 mm Stärke liefert. Durch Zwischenkratzen läßt sich die Schichtstärke auf das Fünffache steigern. Als Arbeitsbedingungen werden angegeben:

Stromdichte	0,3–0,7 A/dm ²
Spannung	2–2,5 V
Stromausbeute	8–15%.

Es wird mit unlöslichen Platinanoden gearbeitet, wobei die Anodenfläche gleich der Kathodenfläche sein soll. Nach Angaben der Lieferfirma wird in 6 Minuten bei 0,65 A/dm² eine Schicht von etwa 0,0001 mm Stärke abgeschieden.

Das Patent beansprucht den Schutz auf ein von Salzen der Cyangruppe freies Bad, welches einen p_H-Wert von mindestens 9, vorzugsweise 10–14 aufweist. Als Rezeptbeispiel wird genannt:

Ätznatron	60 g/l
Palladium als Chlorid	0,5 g/l.

VI. Iridium.

Zur Abscheidung eignen sich manche für Platin gültige Badzusammensetzungen. Nach J. ROSSMAN³⁾ ist ein aus Natrium-Iridium-Chlorid oder Ammonium-Iridium-Chlorid bereitetes Bad mit etwa 15 g/l Iridium und 3,5 g/l Schwefelsäure in Gebrauch.

VII. Ruthenium.

Das DRP. 647334⁴⁾ empfiehlt komplexe Nitrosoverbindungen, in Schwefelsäure oder Salpetersäure gelöst, z. B. das Ruthenium-nitroso-ammino-sulfat unter Zusatz von Ammoniumsulfat. Als Beispiel wird genannt

¹⁾ Vom 12. 3. 1931; Johnson, Matthey & Co Ltd., London.

²⁾ DRP. 698 194 vom 10. 6. 1938.

³⁾ Metal Ind., N. Y. 29 (1931) S. 245/6.

⁴⁾ Vom 20. 12. 1935; Baker & Co., Newark.

Ruthenium-nitroso-chlorid	4 g/l
Schwefelsäure	5 cm ³ /l.

Die Niederschläge werden in 2 Minuten bei 80° und 2,2 A/dm² erhalten.

VIII. Osmium.

Hierfür liegen keine besonderen Arbeitsvorschriften vor.

IX. Legierungen.

Bei der großen Ähnlichkeit der Elektrolyte ist es nicht schwer, geeignete Lösungen zusammenzustellen, so daß Beispiele hierfür nicht angeführt zu werden brauchen. Die gemeinsame Abscheidung aus derartigen Lösungen ist ohne Schwierigkeiten möglich.

X. Durchführung der Abscheidung.

Für die direkte Abscheidung der Platinmetalle sind als Grundmaterial besonders Gold, Silber, Kupfer und deren Legierungen geeignet. Natürlich können auch elektrolytische Niederschläge der genannten Metalle mit Niederschlägen von Platin, Rhodium und Palladium überzogen werden. Alle anderen Metalle, also Eisen, Chrom, Zink, Blei, Cadmium, rostfreier Stahl, Antimon benötigen eine Zwischenschicht aus einem der direkt zu galvanisierenden Metalle. Nickel und Nickellegierungen können im Rhodium- und Palladiumbade, nicht aber im Platinbade direkt behandelt werden. Da Zinnlot Flecken verursacht, müssen die betreffenden Teile mit Silberlot gelötet werden.

Der Gang der galvanischen Behandlung folgt den in der Galvanotechnik gültigen Regeln. Bei der Entfettung ist zu beachten, daß Cyanid manche der Bäder verdirbt. Man entfettet deshalb gern elektrolytisch in einer kochenden Lösung von

Natriumphosphat	50 g/l
Ätznatron	12,5 g/l.

Infolge des hohen Preises der Bäder wird ihre Größe wenige Liter nicht übersteigen. Man kann sie deshalb in Bechergläsern betreiben, auch Steinzeuggefäße oder säure- und alkalibeständig emaillierte Eisenwannen, diese besonders für heiß arbeitende Bäder, werden verwendet.

Werden bei längerer Abscheidungsdauer die Niederschläge matt, so können sie, wie bei Gold beschrieben, gekratzt und weiter galvanisiert werden. Die fertigen Teile werden heiß gespült und mit Warmluft getrocknet. Die Überzüge gleichen in ihrem Glanz der Oberfläche des Grundmaterials, sofern richtig gearbeitet wurde. Flecken können durch leichtes Überlappen beseitigt werden.

Zu beachten ist, daß möglichst wenig Ausschuß entsteht. Da Platin anodisch nicht zu lösen ist, können Niederschläge nur in einer Cyanidschmelze entfernt werden. Man gibt statt dessen den Niederschlag lieber verloren, versilbert oder verkupfert ihn, poliert, reinigt und bringt ihn aufs neue in das Platinbad.

Als Anodenmaterial wählt man meist für sämtliche beschriebenen Bäder Platin in Form dünner Folien, die zur Materialersparnis und Erhöhung der Festigkeit an Platindrähte angeschweißt werden können. Diese sind in Glasröhren eingeschmolzen und in diesen an Kupferdrähte angelötet.

Über die Arbeitsbedingungen ist bei Besprechung der einzelnen Bäder alles Nötige gesagt worden.

13. Eisen.

I. Allgemeines.

1. Einleitung.

Das Problem der elektrolytischen Eisenabscheidung für galvanotechnische Zwecke mutet zunächst etwas paradox an, weil man dabei fast stets ein Verfahren der Oberflächenveredlung, des Korrosionsschutzes im Auge hat. Für den Korrosionsschutz des Werkstoffes Eisen aber werden bekanntlich jährlich Unsummen ausgegeben. Bei genauerer Betrachtung des Schrifttums fällt dann sofort auf, daß die überwiegende Mehrzahl der Forscher gar keinen Wert auf die Abscheidung von Schichten von einer in der Galvanostegie üblichen Stärke legt, sondern daß es sich in fast allen Fällen darum handelt, sehr starke und dabei weiche Eisenniederschläge herzustellen. Als Hauptgebiet kommt demnach nicht die Galvanostegie, sondern die Galvanoplastik in Frage, welche für das Eisen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten bietet, die im Teil III dieses Buches ausführlich geschildert sind.

Wenn hier trotzdem über die Abscheidung von Eisen allgemein gesprochen werden soll, so deshalb, weil die Möglichkeiten der Abscheidung dieses Metalls außerordentlich zahlreich und interessant sind. Auch kann man annehmen, daß die Bäder, welche in starken Schichten einwandfreie Eisenniederschläge liefern, auch für andere Zwecke, wo nur geringe Schichtstärken benötigt werden, brauchbar sind.

2. Eigenschaften des Eisens und der Eisenniederschläge.

Eisen besitzt das Atomgewicht 55,85 und das spezifische Gewicht 7,86. Es schmilzt bei 1530°. Seine chemischen Eigenschaften, besonders sein Verhalten gegen Korrosionsangriffe, sind hinreichend bekannt. Seine physikalischen und mechanischen Eigenschaften werden durch geringfügige Zusätze oder Gehalte an festen oder gasförmigen Stoffen stark verändert. Da fast nirgends ganz reines Eisen verwendet wird, erübrigt es sich, an dieser Stelle seine mechanischen oder physikalischen Eigenschaften näher zu betrachten. Diejenigen des durch Fremdstoffe veränderten Eisens hier aufzuführen, ist dagegen unmöglich wegen der Vielzahl der in Frage kommenden Legierungen. Soweit die Eigenschaften des Elektrolyteisens für die Galvanoplastik von Wichtigkeit sind, wird im Kapitel „Eisengalanoplastik“ darauf eingegangen. Im Tabellenanhang in Teil IV ist Eisen zu den anderen Metallen in Vergleich gesetzt.

Die Hauptursache von Mißerfolgen bei der elektrolytischen Abscheidung des Eisens ist das Auftreten großer Mengen mitabgeschiedenen Wasserstoffs. Eisen kann das Zwanzigfache seines Volumens an Wasserstoff aufnehmen und wird dadurch naturgemäß spröde und hart. Aus diesem Grunde spricht man für gewöhnlich von „Verstählung“, obwohl diese Bezeichnung völlig unzutreffend ist, da das elektrolytisch abgeschiedene Eisen in fast allen Bädern fast völlig kohlenstofffrei erhalten wird und demnach keinerlei Ähnlichkeit mit Stahl aufweist.

Um die Erforschung der Zusammenhänge dieses wichtigen Problems hat sich vor anderen F. FOERSTER¹⁾ verdient gemacht. Aus diesem hochinteressanten Untersuchungsbericht geht hervor, daß Temperatur, Stromdichte, Konzentration und Acidität in bestimmten Beziehungen zueinander stehen, und daß alle diese Größen einen besonderen Einfluß auf die Wasserstoffentwicklung ausüben. Danach nimmt der Wasserstoffgehalt des Elektrolyteisens mit steigender Temperatur ab und mit steigender Stromdichte zu. Überraschenderweise drückt ein bestimmter Gehalt

¹⁾ Beiträge (SV.).

freier Säure, wie FOERSTER zeigt und begründet, den Wasserstoffgehalt der Niederschläge herab. Gleichzeitig geht allerdings auch die Stromausbeute stark zurück.

Die Wasserstoffentladung und -aufnahme geht nicht an allen Stellen gleichmäßig vor sich. Infolge der dadurch bedingten Verschiedenheit des Wasserstoffgehaltes einzelner Flächen besteht die Gefahr des Verziehens der stärkeren Eisenniederschläge, wobei die Unterlagen, falls nicht zu stark, ohne weiteres mitgebogen werden. Ist die Kathode zu starr, so platzt der Niederschlag ab.

Durch Glühen der Niederschläge bei etwa 1000°, zweckmäßig in einem inerten Schutzgas, z. B. Stickstoff, läßt sich der Wasserstoff fast völlig austreiben. Die Niederschläge werden dadurch so weich, daß sie wie Blei geschnitten oder auch gezogen und gewalzt werden können. Durch diese mechanische Bearbeitung tritt dann wieder eine Härtung ein, bei der die Härte des Stahles erreicht werden kann.

Wie oben erwähnt, hat man es durch entsprechende Wahl der Arbeitsbedingungen weitgehend in der Hand, ein wasserstoffarmes Eisen in weicher, duktiler Form abzuscheiden, wovon in der Galvanoplastik ausgiebig Gebrauch gemacht wird.

II. Elektrolytische Abscheidung des Eisens.

1. Der Abscheidungs vorgang.

FOERSTER hat in der oben zitierten Arbeit die Zusammenhänge der Eisenabscheidung eingehend untersucht. Wie aus Abb. 361 auf S. 419 hervorgeht, verläuft die Abscheidung aus Sulfatlösungen nicht weiter verzögert, also unter nur geringer Polarisation, besonders bei steigender Temperatur.

Die Güte des Niederschlages wird, wie T. JOHNSTON¹⁾ zusammenfaßt, beeinflußt von der Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur, Leitfähigkeit, Kathodenpotential, Stromdichte, Anodenlöslichkeit und Bewegung der Ware oder des Elektrolyten. Die geeigneten Bedingungen für die Erzielung dichter, duktiler und starker Niederschläge in kurzer Zeit sind nach dem gleichen Autor 1. stärkste Bewegung der Kathode oder des Elektrolyten, 2. höchste Stromdichte, 3. hohe Fe^{++} -Konzentration, 4. hohe Temperatur, 5. hohe pH -Zahl, 6. Elektrolyt auf Chloridgrundlage, frei von Verunreinigungen.

Wichtig ist, daß das Eisen im Bade nur zweiwertig vorliegt. Dreiwertiges Eisen schädigt den Niederschlag, der an Duktilität und Haftfestigkeit verliert (JOHNSTON). Nach Ansicht H. D. HINELINES²⁾ liegt die obere Grenze der zulässigen Konzentration an Eisen-(3)-Ionen vermutlich noch unter 0,1 g/l. Wie hierauf bei Zusammensetzung der Elektrolyte Rücksicht genommen wird, ist bei Besprechung der einzelnen Bäder erwähnt.

Höhere Temperaturen sind für die Abscheidung günstig, wirken sich auch auf die Stromausbeute steigernd aus, jedoch liegt bei 65–70° ein Maximum, so daß in normal zusammengesetzten Bädern eine weitere Erhöhung zwecklos ist.

2. Anoden.

Jedes reine Eisen ist als Anodenmaterial für Eisenbäder zu verwenden, aber — es muß eben rein sein. Je mehr es z. B. Kohlenstoff enthält, um so stärker ist die Schlamm- bildung an der Anode und die Gefahr des Einwachsens von Schlamm- teilchen in den Niederschlag. Man kann dies in solchen Fällen nur durch Anwendung eines Diaphragmas, also einer porösen Tonzelle, zur Trennung von Anoden- und

¹⁾ Metal Ind., Lond. 30 (1927) S. 241/2.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 43 (1923) S. 119/26.

Kathodenraum, vermeiden; oder man läßt den Elektrolyten rasch durch das Bad strömen und filtriert ihn außerhalb. Zur Erzielung starker Niederschläge wählt man auf Grund des Gesagten möglichst kohlenstoffarmes Weicheisen, am besten das Armco-Eisen, das mit 99,85% Fe das reinste technische Eisen darstellt.

Die anodische Stromausbeute ist vielfach höher als die kathodische, so daß der Eisengehalt der Bäder aus den Anoden ergänzt wird und sogar ansteigt.

3. Durchführung der Verstählung.

Als Badgefäße sind Quarzwannen oder säurebeständig emaillierte Eisenwannen oder solche mit Hartgummiauskleidung am besten geeignet, da sie allein bei den zur Anwendung kommenden höheren Temperaturen gegen die stark sauren Badlösungen beständig sind. Für die bei Raumtemperatur arbeitenden Bäder kommen Steinzeug- oder Pitchpineholzwannen zur Anwendung.

In ihrer Durchführung folgt die Verstählung weitgehend der Vernicklung, vor allem sind alle Hilfsarbeitsgänge völlig die gleichen wie bei den anderen Metallen.

Kupfer und Kupferlegierungen, auch Eisen selbst können direkt verstählt werden. Die Weichmetalle verkupfert oder vermessingt man zweckmäßig vorher, um einen Angriff der sauren Lösungen auf das Grundmetall zu verhindern.

Zum Erzielen gleichmäßiger Resultate ist eine genau durchgeführte Betriebskontrolle erforderlich, deren Aufgabe die peinliche Konstanthaltung aller leicht veränderlichen Arbeitsbedingungen, wie besonders Acidität der Lösung, Temperatur und Stromdichte ist.

III. Eisenbäder.

1. Allgemeines.

Die Möglichkeiten der Abscheidung des Eisens sind außerordentlich zahlreich. Die Entwicklung hat auf diesem Gebiete sehr frühzeitig eingesetzt, da die Gewinnung von Elektrolyteisen das eigentlich treibende Moment war. Die hierfür durchgeführten Forschungsarbeiten haben naturgemäß auch die Entwicklung der Abscheidung für galvanoplastische Zwecke befruchtet. Die Ähnlichkeit des Eisens mit dem Nickel, besonders die Möglichkeit der Abscheidung aus den Lösungen seiner einfachen Salze, hat die Entwicklung unterstützt und den Anreiz gegeben, die dabei auftretenden Schwierigkeiten auf die Möglichkeit ihrer Beseitigung zu untersuchen. So kommt es, daß wir gut aufgezogene und ganz modern anmutende Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Eisenabscheidung schon zu einer Zeit antreffen, wo die Abscheidung anderer Metalle, die uns heute auch schon ganz vertraut sind, noch in den Kinderschuhen stak.

Eine ausführliche Zusammenstellung der bis 1929 erschienenen Arbeiten über dieses Gebiet ist im GMELIN¹⁾ zu finden. Hier seien nur die wichtigsten Bädertypen an Hand einzelner Beispiele kurz erörtert.

2. Geschichtliches.

Zuerst wurde die Abscheidung von Eisen mit Hilfe des elektrischen Stromes von A. C. BECQUEREL im Jahre 1831 beobachtet. Die erste beabsichtigte Herstellung zusammenhängender Schichten von Eisen auf elektrolytischem Wege nahmen 1846 BÖTTGER, sowie BOCH-BUSCHMANN und LIETT vor.

R. BÖTTGER²⁾ arbeitete mit Diaphragma in einer Lösung von Ammoniumdoppelsalzen des FeSO_4 und FeCl_2 . Er empfahl als Elektrolyt eine konzentrierte

¹⁾ GMELIN: Eisen A (SV.) S. 185/201.

²⁾ Pogg. Ann. 67 (1846) S. 117/9.

Lösung von zwei Gewichtsteilen Eisenvitriol und einem Gewichtsteil Ammonchlorid. Das erhaltene Metall war sehr spröde. Im gleichen Jahre schieden BOCH-BUSCHMANN und LIETT¹⁾ Elektrolyteisen in Form 2 mm starker Platten in der Größe 150 × 150 mm ab. Beide Verfahren wurden in der Folgezeit von verschiedenen Seiten kritisiert und verbessert²⁾.

Die später entwickelten, teilweise noch in Gebrauch befindlichen Bäder lassen sich in drei Gruppen einteilen nach der Art ihres Grundsalzes, nämlich:

1. Bäder auf Sulfatgrundlage,
2. Bäder auf Chloridgrundlage,
3. Bäder auf Sulfat-Chlorid-Grundlage.

Diese Einteilung nimmt W. E. HUGHES³⁾ in seiner umfassenden Übersicht über die bestehenden Verfahren und durchgeführten Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der elektrolytischen Eisenabscheidung vor und stellt außerdem als grundsätzliche Ergebnisse seiner Betrachtung heraus:

1. Die Abscheidung ist einzig aus Fe-(2)-lösungen möglich.
2. Die Anwendung organischer Zusätze ist unnötig.
3. In bezug auf den Säuregrad des Bades — ob neutral oder sauer — besteht keine Übereinstimmung.

Außer den erwähnten Übersichten von GMEIN und HUGHES seien an neueren Zusammenfassungen die Arbeiten von T. JOHNSTON⁴⁾ und J. B. KUSHNER⁵⁾ genannt.

3. Bäder auf Sulfatgrundlage.

Obwohl sich aus neutraler Eisen-(2)-sulfatlösung reines Eisen abscheiden läßt, setzt man wegen der mangelnden Konstanz der Lösung und der benötigten hohen Kathodenspannungen, die leicht zu einer Wasserzersetzung führen⁶⁾, andere Neutralsalze zu, wenn man nicht den Säuregrad der Lösung erhöhen will. Diese Methode hat sich jedoch nicht eingebürgert.

Das bekannte Bad nach E. KLEIN und M. H. JACOBI⁷⁾, welches im Jahre 1869 in der St. Petersburger Druckerei zur Anfertigung russischer Staatspapiere Verwendung fand, ist im Kapitel „Eisengalvanoplastik“ näher beschrieben. Es bestand aus

Eisen-(2)-sulfat, krist.	200 g/l
Magnesiumsulfat, krist.	50 g/l,

nach anderen Angaben⁸⁾

Eisen-(2)-sulfat, krist.	140 g/l
Magnesiumsulfat, krist.	125 g/l.

Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt, da von KLEIN keine Beschreibung seines Verfahrens vorliegt; die Lösung sollte anscheinend nicht bekannt werden. Ihr Nachteil liegt in der außerordentlich niedrigen Maximalstromdichte von 0,3 A/dm².

M. H. JACOBI und E. KLEIN erhielten auf ein gelatinehaltiges Eisenbad das A.P. 82525 vom 29. 9. 1868. Die Patentschrift gibt keine mengenmäßige Zusam-

¹⁾ Bull. Soc. Enc. Ind. nat. 45 (1846) S. 96; Dinglers polytechn. J. 100 (1846) S. 75/6.

²⁾ GMEIN: Eisen A (SV.) S. 185/201.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 185/229.

⁴⁾ Metal Ind., Lond. 30 (1927) S. 241/2.

⁵⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 377.

⁶⁾ FOERSTER: Elektrochemie (SV.) S. 557/5. — ⁷⁾ Dinglers polytechn. J. 189 (1868) S. 480/5.

⁸⁾ F. HABER: Z. Elektrochem. 4 (1897/8) S. 410/3.

mensetzung an, sondern schützt lediglich ein Bad aus Eisen-(2)-sulfat und einem Alkalisulfat mit wenig Gelatine.

In einem Bericht vor der Petersburger Akademie¹⁾ erwähnte JACOBI nur, daß KLEIN in konzentrierten, möglichst neutralen Lösungen von Eisenammonsulfat bzw. Eisen-(2)-sulfat und Ammoniumchlorid gearbeitet hätte.

Bei Bädern, die eine lange Expositionszeit erfordern, ist es wünschenswert, daß sie bei Raumtemperatur einwandfreie Niederschläge liefern; die Konstanzhaltung der Temperatur über Tage und Wochen war, besonders früher, schwierig und zudem teuer. Die Sulfatlösung erfüllt diese Bedingung, doch ist auch in ihr das Arbeiten bei Erwärmen auf 70° und mehr einfacher.

Statt des Magnesiumsulfats wurde auch Ammoniumsulfat oder Natriumsulfat vielfach verwendet. Aufgabe dieser Zusätze war, die Trübung der Lösung zu verhindern. Gleichzeitig steigerten sie die Leitfähigkeit derart, daß dadurch die Anwendung wesentlich höherer Stromdichten möglich wurde. Als Beispiel sei ein Bad nach C. HOEPFNER und KLEIN aus dem Jahre 1895 erwähnt. Von den Forschern liegt keinerlei Mitteilung darüber vor, da sie sich augenscheinlich der Wichtigkeit ihrer Entdeckung nicht bewußt wurden.

Erst K. ARNDT²⁾ verschaffte ihrer Arbeit die nötige Beachtung. Das Bad enthielt

Eisen-(2)-sulfat	rund 300 g/l
Ammoniumsulfat	„ 50 g/l
Stromdichte	3 A/dm ²
Spannung	0,75 V
Temperatur	70–80°.

In England war während des Weltkrieges ein schwach angesäuertes Bad nach W. A. MACFADYEN³⁾ in Betrieb, bestehend aus

Eisenammonsulfat	3–400 g/l
Schwefelsäure	0,25 g/l (0,005 n).

Die Badlösung bleibt klar, während bei geringerem Säuregehalt Fe(OH)₃ ausfällt und der Eisenniederschlag fleckig wird. Steigert man den Säuregehalt auf die doppelte Menge, so wird der Niederschlag spiegelglatt, aber rissig und nicht festhaftend. Die Stromdichte beträgt 0,8–2,5 A/dm², die Badtemperatur soll nicht unter 13° sinken. Die Abscheidung erfolgt mit 95% Stromausbeute.

4. Bäder auf Chloridgrundlage.

Die Abscheidung des Eisens aus reiner Eisen-(2)-chloridlösung ist schon 1854 versucht worden. Man kam jedoch bald darauf, daß das Chlorid sich als einziger Badbestandteil noch weniger eignet als das Sulfat, und setzte deshalb Borsäure oder Neutralsalze zu. Der typische Vertreter dieser Gruppe ist das Bad, welches unter dem Namen „FISCHER-LANGBEIN-Lösung“ in die Literatur eingegangen ist. Es besteht aus:

Eisen-(2)-chlorid	450 g
Calciumchlorid	500 g
Wasser	750 cm ³ .

Der hohe Calciumgehalt erhöht den Siedepunkt der Lösung, so daß bei 110° gearbeitet werden kann. Dieses Bad gilt noch heute als eine der besten Badzusammen-

¹⁾ Dinglers polytechn. J. 189 (1868) S. 480/5.

²⁾ Z. Elektrochem. 18 (1912) S. 233.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 15 (1920) S. 98/133.

setzungen für die Eisenabscheidung überhaupt. Im Teil „Galvanoplastik“ ist darüber Näheres ausgeführt.

Ein derartiger Erfolg reizte naturgemäß zur Nachahmung bzw. Verbesserung. Es seien hier nur das Verfahren der Société Le Fer und die Verbesserungsvorschläge von C. T. THOMAS und W. BLUM¹⁾ erwähnt, welche der FISCHER-LANGBEIN-Lösung Salzsäure in Mengen von 1,2–2,4 g/l zusetzten. Sie erhielten aus diesem Bade gute Niederschläge, konnten mit der Stromdichte allerdings nur bis 6,5 A/dm² gehen, während FISCHER 20 A/dm² anwendete.

Eine interessante Arbeit veröffentlichte H. D. HINELINE²⁾. Mit dem Ziele, Eisenniederschläge auf Gummigegegenständen abzuscheiden, untersuchte er einzelne Elektrolyte und Zusätze zu ihrer Konstanthaltung. Dabei ergab sich, daß Hydrochinon besonders geeignet hierfür ist. Es verhindert nämlich die Oxydation des Fe⁺⁺ zu Fe⁺⁺⁺ unter Bildung von Chinon, dieses wiederum nimmt an der Kathode den gebildeten Wasserstoff auf unter Rückbildung von Hydrochinon und verhindert dadurch das Entstehen von Poren. Die Badzusammensetzung lautet:

Eisen-(2)-chlorid	350 g/l
Calciumchlorid	225 g/l
Chromchlorid	20 g/l
Hydrochinon	5 g/l
Temperatur	60–70°
Stromdichte	2,7–8 A/dm ² .

In diesem Bade erhielt HINELINE Schichten von 12,5 mm Dicke bei einer Stromausbeute von etwa 95%. Im Niederschlag wurde Chrom bis zu 0,3% festgestellt.

Saure Eisen-(2)-chloridlösungen wurden ebenfalls vorgeschlagen. Es sei hier nur das Bad von CH. KASPER³⁾ erwähnt:

Eisen-(2)-chlorid	497 g/l
Salzsäure	0,1 n = 3,6 g/l
Temperatur	106°
Stromdichte	20 A/dm ² .

Zum einwandfreien Arbeiten und dem Erzielen weicher Niederschläge ist es nötig, mit Diaphragma zu arbeiten und die Zusammensetzung der Lösung konstant zu halten.

5. Bäder auf Sulfat-Chlorid-Grundlage.

Als Beispiel für diese Gruppe sei das Bad von O. P. WATTS und M. H. LI⁴⁾ aufgeführt. Diese Forscher untersuchten die Elektrolyte der verschiedenen Gruppen auf ihre Eignung und probierten etwa 60 Zusatzmittel anorganischer und organischer Natur aus. Ihr Ziel war die Schaffung eines Bades, welches in mehrwöchigem Arbeiten Niederschläge von erheblicher Stärke einwandfrei zu liefern vermag. Die Dauer der Versuche betrug 40–290 Stunden. Die angewendeten Stromdichten waren nicht hoch, sie lagen zwischen 1 und 1,5 A/dm². Als bestes Bad erhielten sie

Eisen-(2)-sulfat	150 g/l
Eisen-(2)-chlorid	75 g/l
Ammoniumsulfat	120 g/l
Ammoniumoxalat	6 g/l.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 59/77.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 43 (1923) S. 119/26.

³⁾ J. Res. Nat. Bur. Stand. 18 (1937) S. 535; Metal Ind., Lond. 51 (1937) S. 19.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 25 (1914) S. 529/36.

An Stelle des Ammonoxalates bewährte sich als Zusatz Hexamethylentetramin (0,6 g/l), ferner Resorcin, Dextrin, Formalin, Glucose, Phenol und Traganth, die letzteren erreichten jedoch nicht ganz die Wirkung des Ammonoxalats.

Noch viele andere Forscher haben sich mit der Eisenelektrolyse befaßt; es ist jedoch unmöglich, an dieser Stelle auf alle Arbeiten einzugehen, vielmehr muß auf die genannten Quellen verwiesen werden, wo alle wissenschaftlichen Einzelheiten aufgeführt sind.

6. Überblick.

Ein Vergleich der Sulfat- mit den Chloridlösungen ergibt nach G. ELSSNER¹⁾ eine Überlegenheit der Chloridbäder insofern, als sie stärker konzentriert angesetzt werden können, höhere Temperaturen und Stromdichten zulassen, bessere Leitfähigkeit und Streufähigkeit besitzen als die Sulfatbäder. Diese andererseits haben den Vorteil, selbst weniger rasch zu oxydieren als die Chloridbäder; desgleichen rosten die in Sulfatbädern hergestellten Überzüge weniger schnell als die aus Chloridlösungen erhaltenen.

Als Vorteil der Sulfatlösung ist in manchen Fällen auch die Möglichkeit des Arbeitens bei Raumtemperatur zu betrachten, die bei Chloridbädern nicht besteht.

Die kombinierten Sulfat-Chlorid-Bäder sind den einfachen Lösungen in keiner Weise überlegen, wie W. E. HUGHES²⁾ ausführt, besitzen darüber hinaus aber den Nachteil der schwierigeren Kontrolle und Richtigstellung. Infolge des Vorhandenseins zweier Anionen ist außerdem nicht zu entscheiden, welche Vorgänge sich an der Anode abspielen.

IV. Anwendungsgebiete.

Das Hauptgebiet der elektrolytischen Eisenabscheidung liegt nicht im Bereiche der Galvanotechnik, es ist die Gewinnung des Eisens, die Raffination. Infolge der günstigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften ist Elektrolyteisen gesucht für die Herstellung von Elektromagneten, Telephonapparaten, Transformatorenblechen u. a. Eine Anzahl Verfahren sind ausgearbeitet worden für die Abscheidung endloser Bänder und Bleche aus Elektrolyteisen, die besonders für die Herstellung von Dynamos und Elektromotoren Verwendung finden.

Ein weiteres Anwendungsgebiet bildet, besonders in England und Amerika, die „Aufstählung“ von zu stark abgedrehten oder abgenutzten Maschinenteilen. Das Eisen hat in diesem Fall außer dem niedrigen Preis nur den Vorteil der gleichen Farbe, so daß eine solche „Reparatur“ nicht auffällt³⁾.

Im Rahmen der eigentlichen Galvanotechnik sind die Anwendungsmöglichkeiten beschränkt. In erster Linie ist hier die Anwendung der Verstählung zur Erzielung harter Druckflächen für den Banknoten- und Briefmarkendruck zu nennen, ferner die Verstählung von Stereotypieplatten, die sich an Stelle der Vernicklung bewährt hat.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens ist erwähnenswert, daß man auf die Warenstange eine Eisenplatte von etwa 50 × 45 cm hängt, eine sogenannte „Blindplatte“, auf deren Oberfläche die Stromstärke ein für allemal berechnet wird. Die zu verstählenden Kupferplatten werden einfach darüber gehängt. Es bleibt auf diese Weise gleichgültig, ob große oder kleine Platten verstählt werden, die Stromdichte ist stets die gleiche, eine Regulierung ist also nicht nötig.

¹⁾ Galvanotechnik (SV.) S. 338.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 40 (1921) S. 185/229.

³⁾ Vgl. Kapitel „Überzugsgalvanoplastik“ im Teil III.

Man bedient sich der Verstählung ferner, um Gußeisen mit einer einheitlichen Schicht zu versehen, die sich leichter feuerflüssig verzinnen und verzinken läßt als das Grundmaterial, z. B. für Fleischwölfe. In gleicher Weise verstählt man Teile aus nichtrostendem Stahl, um darauf andere galvanische Schichten aufzubringen¹⁾. Auch dort, wo man Färbungen anwenden will, die ausschließlich oder vorzugsweise Eisen als Untergrund benötigen, legt man Eisenschichten auf, z. B. auf Kupfer und Messing.

Die größte Bedeutung hat das Eisen jedoch, wie mehrfach erwähnt, in der Galvanoplastik gefunden, worüber im Teil III ausführlich berichtet ist.

14. Antimon.

1. Eigenschaften und Verwendung.

Antimon (Sb) ist ein stahl- bis rötlichgraues Metall vom Atomgewicht 121,8, einem spezifischen Gewicht von 6,69 und dem Schmelzpunkt 630°. Über seine physikalischen Eigenschaften gibt die Tabelle 9 im Teil IV Aufschluß. Obwohl es von Säuren nur schwer angegriffen wird, hat es sich keinerlei Anwendungsgebiet als Korrosionsschutz erobern können.

Seine eigentümliche Farbe hat ihm einen Platz in der Metallfärbung gesichert. Besonders auf Silber, Kupfer und Messing werden bisweilen Antimon-, wie auch Arsenniederschläge verwendet zur Erzielung sogenannter „Oxydfärbungen“. Die silbernen oder versilberten Teile werden mit oder ohne Strom ins Bad gebracht; anschließend wird der graue Niederschlag an den erhöhten Stellen weggekratzt, so daß das Grundmetall zum Vorschein kommt und nur die Vertiefungen den dunklen Ton aufweisen. Billige Altsilbereffekte auf Messing und Kupfer werden auch dadurch erhalten, daß man die Antimon- bzw. Arsenüberzüge an den erhöhten Stellen durchreibt und die Teile dann durch Kontakt oder galvanisch kurz versilbert. Der Niederschlag schlägt sich selbstverständlich nur auf den metallisch blanken Stellen nieder.

Eine weitere Verwendung der Antimon- und Arsenniederschläge ist die als Trennschicht in der Galvanoplastik.

2. Antimonbäder.

Durch die Wahl des Elektrolyten hat man es in der Hand, den Farbton der Niederschläge zu bestimmen. Dunkel-, stahl- bis bleigraue Niederschläge erhält man aus dem bekannten Bade

SCHLIPPESCHES Salz (Natriumsulfantimonat)	50 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei	10 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm) für Kupfer und Messing.	2,4 V
„ „ „ Zink	3,7 V
„ „ „ Eisen.	3,2 V
Stromdichte	0,35 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Spez. Badwiderstand	3,1 $\Omega \cdot \text{dm}$
Temperaturkoeffizient	0,023
Stromausbeute	95%.

Noch einige andere sulfidhaltige Bäder sind in Gebrauch. So kann man aus einer Lösung von Antimontrisulfid in Calciumsulfhydrat bei Verwendung unlös-

¹⁾ Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig: DRP. 439593 vom 9. I. 1925.

licher Anoden und bei 0,6 A/dm² Stromdichte und 3,5 V Spannung Niederschläge von mehreren Millimetern Dicke abscheiden. Das Bad besitzt eine Stromausbeute von 80%.

Neben diesem Badtyp sind noch die halogenwasserstoffsauren Antimonbäder in Gebrauch. So soll ein Bad der Zusammensetzung

Antimontrichloridlösung (handelsüblich, konz.) . .	1000 g
Salzsäure, konz.	600 g
Weinsäure	60 g
Wasser	1 l

helle Niederschläge liefern. Die in Chlorid- (auch Bromid- oder Jodid-)bädern erhaltenen Niederschläge enthalten nach den Feststellungen GORES¹⁾ Einschlüsse des Halogenids, die von GORE beispielsweise zu 6% gefunden wurden. Hierdurch wird eine explosive Modifikation des Niederschlages erhalten, deren Zerfall unter Wärme- und Rauchentwicklung bereits durch gelindes Erwärmen oder Ritzen ausgelöst werden kann. Die Art der Abscheidung hängt von Temperatur und Badkonzentration ab. So soll in einer 10proz. Antimontrichloridlösung oberhalb 23°, in einer 21proz. oberhalb 50° kein explosives Sb mehr abgeschieden werden.

MATHERS hat mit seinen Mitarbeitern im Jahre 1917 die Antimonabscheidung untersucht. Zunächst war zu entscheiden, welcher Elektrolyt am besten geeignet ist²⁾. Es zeigte sich, daß den Tartrat-, Oxalat- und Chloridlösungen das Fluoridbad vorzuziehen ist, bei Anwesenheit freier Flußsäure und eines Zusatzmittels, z. B. α -Naphthol, Salicylsäure oder Resorcin.

Mit dem Fluoridbad beschäftigt sich die zweite Arbeit³⁾ ausführlich. Die Tatsache, daß das Fluorid nicht hydrolysiert, auch während der Elektrolyse nicht zersetzt wird, daß es außerdem nichtexplosive Niederschläge liefert, machen dieses Bad trotz der notwendigen umständlichen Behandlungsweise und Vorsichtsmaßregeln für Antimonbäder geeignet. Da die Niederschläge bei Abwesenheit von Zusatzmitteln grobkristallin ausfallen, wurden zahlreiche organische Stoffe auf ihren Einfluß hin untersucht. Als Ergebnis ist folgende Lösung angegeben:

Antimontrioxyd	60 g/l
Flußsäure, 48%	114 g/l
Aloesaft	0,25 g/l
oder Nelkenöl	0,012 g/l.

Diese beiden Stoffe bewährten sich am besten als Zusätze, sie bewirken eine Verkleinerung des Kristallkornes und ein Aufhellen der Farbe. Gleichzeitige Anwendung ergibt noch feineres Korn, aber dunklere Farbe. Die zu den Versuchen angewendete Stromdichte betrug 0,8 A/dm², die gefundene Stromausbeute nahezu 100%. Zur Erzielung dicker Niederschläge ist aller 12 Stunden die genannte Menge Zusatzstoff zu ersetzen, wobei zu beachten ist, daß ein Zuviel den Ausfall der Niederschläge erheblich verschlechtert.

3. Durchführung der Abscheidung.

Als Badbehälter dienen bei den zuerst angeführten Bädern Steinzeugwannen, während man das flußsäurehaltige Bad nur in Wannen mit Hartgummi- oder Bleiauskleidung betreiben darf.

¹⁾ Pogg. Ann. 97 (1856) S. 334.

²⁾ F. C. MATHERS u. K. S. MEANS: Trans. Amer. electrochem. Soc. 31 (1917) S. 289/91.

³⁾ F. C. MATHERS, K. S. MEANS und B. F. RICHARD: Trans. Amer. electrochem. Soc. 31 (1917) S. 293/302.

Ein Unterschied besteht zwischen beiden Bäderarten — den älteren und der neuen — auch im Anodenmaterial. Während man für die zuerst angeführten Bäder durchweg Kohleanoden verwendet, die man in Rohseide einnäht, um ein Verschmutzen des Bades zu verhindern, arbeitet das Bad nach MATHERS mit Antimonanoden, die mit hoher Stromausbeute in Lösung gehen.

Zum Schluß sei noch — im Hinblick auf das letztgenannte Bad — auf die Gefährlichkeit der Flußsäure und ihre ätzende Wirkung hingewiesen, die bei Betrieb eines solchen Bades gebührend zu berücksichtigen ist.

15. Arsen.

1. Eigenschaften und Anwendung.

Arsen besitzt das Atomgewicht 74,91, das spezifische Gewicht 5,7 und sublimiert beim Erhitzen auf 630°. Es ist von etwas dunklerer Farbe als das Antimon und kommt für die gleichen Anwendungszwecke in Frage, so daß auf den vorigen Abschnitt verwiesen werden kann. Arsenniederschläge sind in der Praxis unter den Namen „Grauglanzoxyd“ und „Altdeutschoxyd“ anzutreffen.

Auch das Arsen besitzt die Eigenschaft, im Chloridbade größere Mengen Arsen-trichlorid einzuschließen und damit zu einer explosiven Niederschlagsform zu gelangen, wie G. ELSSNER¹⁾ feststellte.

2. Arsenbäder.

Es ist nur eine Art von Badlösungen bekannt, aus der Arsen abgeschieden wird, nämlich die Arsenitlösung. Die Zusammensetzung lautet beispielsweise:

Arsentrioxyd	100 g/l
Natriumcarbonat, wasserfrei	30 g/l
Cyankalium	10 g/l
Badspannung ($l = 15$ cm)	3,2 V
Stromdichte	0,4 A/dm ²
Badtemperatur	15–20°
Spez. Badwiderstand	3,38 $\Omega \cdot$ dm
Temperaturkoeffizient	0,0285
Stromausbeute	99%

Zu beachten ist, daß man die Salze heiß und in möglichst wenig Wasser auflösen und erst dann verdünnen soll, um die Auflösung des Arsentrioxys zu erleichtern. Zink kann mit 3,6 V direkt behandelt werden. Zur Verstärkung des Bades löst man Arsenit in der etwa zehnfachen Menge kochenden Wassers, wobei man etwas Ätznatron zugibt.

3. Die Durchführung der Abscheidung.

Auch in diesem Punkte ähnelt das Arsen dem Antimon weitgehend. Als Badgefäße für die alkalische Lösung dienen Steinzeug- oder Eisenwannen. Als Anoden werden Kohleanoden verwendet, die man, wie erwähnt, zweckdienlich in Rohseidebeutel einnäht. Die Anodenfläche soll das Doppelte der Kathodenfläche betragen.

Die aus dem Bade genommenen Teile müssen gründlich mit Wasser abgebürstet werden, um jede Spur der alkalischen Lösung zu entfernen, was durch Abspülen

¹⁾ Diss. Dresden 1923 (SV.); Galvanotechnik (SV.) S. 328.

allein nicht erreicht wird. Das evtl. zurückbleibende Alkali greift den Niederschlag an, der nach kurzer Zeit irisierend erscheint. Auch mit Zaponlack sollen Arsenniederschläge nicht überzogen werden, da sie sonst bei längerem Lagern unter Rückbildung zu weißem As_2O_3 unansehnlich werden können. Man zieht deshalb spiritushaltige Lacke vor.

Die Farbe des Arsenniederschlages hängt von der Vorbehandlung des Grundmaterials ab. Auf glanzgebrannten oder polierten Teilen sieht der Niederschlag dunkler aus als auf matten, auf Kupfergrund dunkler als auf Messing.

Ganz allgemein muß auf die Giftigkeit des Arsenwasserstoffes hingewiesen werden, der in dem beschriebenen Bade nicht entstehen soll, unter ungünstigen Verhältnissen, z. B. bei stark absinkender Stromausbeute oder bei Anwendung höherer Stromdichten aber entstehen kann¹⁾.

16. Einige für die Galvanotechnik neue Metalle.

I. Allgemeines.

Die hier besprochenen Metalle sind deshalb für die Galvanotechnik neu, weil ihre Abscheidungsmöglichkeiten noch nicht so geklärt sind, daß darauf eine industrielle Anwendung begründet werden könnte. Zum Teil sind die Abscheidungsverhältnisse mit dem Ziele der elektrolytischen Gewinnung oder der Elektroanalyse erforscht worden. Trotzdem soll hier kurz geschildert werden, was bisher darüber veröffentlicht worden ist, um für den Fall einer technischen Anwendung derartiger Überzüge die bestehenden Möglichkeiten anzudeuten und der Weiterentwicklung Anregungen zu geben.

Über die elektrolytische Abscheidung von Metallen, die in diesem Buche nicht erwähnt sind, lagen keine Angaben vor, sei es, weil das Metall so selten ist, daß Möglichkeiten zur genaueren Untersuchung kaum bestanden, oder daß es sich allen Versuchen der Abscheidung bisher mit Erfolg widersetzt hat.

Ein Teil der Metalle kann deshalb aus wäßriger Lösung nicht abgeschieden werden, weil sofort ein Angriff des Wassers einsetzt und die Metalle in Hydroxyde überführt. So wird bekanntlich bei der Elektrolyse von Natriumchloridlösungen an der Kathode zunächst Natrium abgeschieden, welches sich mit dem Wasser sofort zu Natriumhydroxyd umsetzt. Dieser Prozeß findet in großem Maßstab zur Herstellung von Natronlauge Verwendung. Der Angriff des Wassers verläuft nun nicht in allen Fällen so heftig wie bei den Alkalimetallen, so daß zunächst tatsächlich eine metallische Abscheidung erfolgt. Dieser Niederschlag wird dann allerdings durch Einwirkung des Wassers wieder zum Teil gelöst. Das Problem lautet hier also nicht: Abscheidung, sondern: Erhaltung des abgeschiedenen Niederschlages. Dieser Fall liegt vor beim Beryllium²⁾ und Aluminium. Für das Beryllium sind bisher keine Vorschläge zur Abscheidung in brauchbaren Schichten gemacht worden. Über das Aluminium sollen noch einige Worte gesagt werden.

Die physikalischen Eigenschaften der hier geschilderten Metalle sind in einer Tabelle³⁾ zusammengestellt. Es werden deshalb in der folgenden Besprechung nur die chemischen Eigenschaften und die physikalischen, soweit besonders interessant, erwähnt.

¹⁾ K. HUMPERDINCK: Metallwirtsch. 19 (1940) S. 372/3.

²⁾ H. FISCHER: Wiss. Veröff. Siemens-Werk 8 (1929) I S. 83/7.

³⁾ Siehe Tab. 9 im Tabellenteil des Anhangs.

II. Aluminium.

Über die Eigenschaften des Aluminiums braucht an dieser Stelle nichts gesagt zu werden. Seine Abscheidung aus wäßrigen Lösungen ist von alters her Gegenstand des Interesses gewesen, besonders, um für die Gewinnung die Schmelzflußelektrolyse ersetzen zu können. Aus den in der Einleitung ausgeführten Gründen sind die Versuche erfolglos geblieben. In GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie¹⁾ ist eine Übersicht über die Literatur gegeben, aus welcher die Vielfalt der durchgeführten Versuche zu ersehen ist. Seit der Jahrhundertwende ist es um dieses Problem verhältnismäßig ruhig geworden.

In neuester Zeit hat C. G. FINK²⁾ ein für die Wolframabscheidung ausgearbeitetes Verfahren zur Abscheidung anderer Metalle verwendet und dabei Aluminiumniederschläge aus folgender Lösung erhalten:

Natriumaluminat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	150 g/l
Dextrose	75 g/l
Natriumcarbonat	40 g/l
(oder Ätznatron)	30 g/l).

Die Abscheidung wird bei mehr als 80° und 4 A/dm² vorgenommen. Über einen Kunstgriff zum Schutze des Aluminiums gegen die Zerstörung durch die Badlösung ist nichts erwähnt.

III. Gallium.

Das Gallium (Ga) ist ein in festem Zustande blaugraues Metall und besitzt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt (29,8°), dabei einen sehr hohen Siedepunkt (zirka 2300°). Vielleicht kann diese Eigenschaft für manche Zwecke nutzbar gemacht werden. Es ist sehr weich (Mohssche Härte 1,5) und steht in der Spannungsreihe zwischen Zink und Indium. Chemisch ähnelt es in mancher Hinsicht dem Aluminium.

Die elektrolytische Abscheidung des Galliums ist aus alkalischer und saurer Lösung möglich. Die verschiedenen Versuche hierzu sind bei GMELIN³⁾ zusammengestellt, auch gibt H. C. FOGG⁴⁾ eine kritische Betrachtung über das elektrochemische Verhalten dieses Metalls. Die Abscheidung aus einer Lösung des Galliumhydroxyds in einem geringen Überschuß an Alkalihydroxyd gelingt ohne besondere Schwierigkeiten, wenn kein Nitrat anwesend ist. Zu beachten ist, daß eine zu hohe Stromdichte vermieden werden muß, da bei Erwärmung des Elektrolyten über 30° der Schmelzpunkt des Galliums überschritten und dieses in Form silberweißer Tropfen abgeschieden wird. Enthält die Lösung gleichzeitig Zink oder Indium, so ist eine Reinabscheidung nur unter Schwierigkeiten möglich.

IV. Indium.

Indium (In) ist ein Metall von hellglänzender Farbe, im Farbton zwischen Platin und Silber liegend. Da es chemisch außerordentlich beständig ist, vor allem an der Luft nicht anläuft und von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen wird, nahm man es als Schutz für das Silber in Aussicht und untersuchte daraufhin die Möglichkeiten der galvanischen Abscheidung. Die hierüber erschienenen Arbeiten sind im

¹⁾ Aluminium A (SV.) S. 122.

²⁾ A. P. 1885700 und 1885701 vom 1. 11. 1932.

³⁾ Gallium. (SV.) S. 13.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 107/15.

GMELIN¹⁾ zusammengestellt, auch J. B. KUSHNER²⁾ veröffentlichte eine Zusammenfassung über das bisher Erreichte. E. RAUB³⁾ prüfte verschiedene Angaben nach, lehnte jedoch das Indium für den gedachten Zweck aus verschiedenen Gründen ab. Der Verwendung als Überzugsmetall steht danach die Tatsache entgegen, daß Indium so weich ist, daß man es kneten kann. Die Mohssche Härte liegt bei etwa 1,2. Es besitzt demzufolge keine Beständigkeit gegen mechanischen Verschleiß. Die durch Diffusion erhaltenen Legierungsschichten zeigen nach RAUB eine graublaue, also unbrauchbare Farbe. Infolge der geringen Produktion, etwa 2800 kg jährlich⁴⁾, ist der Preis des Indiums sehr hoch.

Die zur Abscheidung empfohlenen Elektrolyte sind außerordentlich zahlreich, als praktisch brauchbar hat sich bisher jedoch nur die Cyanidlösung erwiesen, wie sie D. GRAY⁴⁾ beschrieb. Da die Cyanidlösung nicht beständig ist, sondern sich nach einigem Stehen unter Hydroxydabscheidung zersetzt, empfahl GRAY, Glucose zuzugeben. Derartige Lösungen blieben zwei Jahre unzersetzt. Das Bad enthält 30–60 g/l Indium, als Hydroxyd gefällt und in Cyannatrium gelöst, sowie 15–30 g/l Glucose. Gearbeitet wird bei 18–40° mit 1–16 A/dm². Der Niederschlag soll, besonders bei Zusatz von etwas Ammoniak, glänzend abgeschieden werden. Man verwendet unlösliche Anoden, da sich Indiumanoden mit einem kolloiden Film bedecken. Die anfänglich 100proz. Stromausbeute sinkt während der Elektrolyse auf 50% ab.

Interessant ist die Tatsache, daß Indium, zusammen mit Gold und etwas Silber abgeschieden und auf etwa 650–700° erhitzt, Überzüge von himmelblauer Farbe gibt. Ob dieser Eigenschaft Bedeutung für die Schmuckwarenindustrie zukommen wird, muß abgewartet werden.

V. Mangan.

Mangan (Mn) ist spröde und hart. Es besitzt silberähnliche Farbe und geringe chemische Beständigkeit. Es ist so unedel, daß es sogar Zink aus dessen Lösungen ausfällt, und hat seinen Platz in der Spannungsreihe zwischen Zink und Magnesium. Die Mohssche Härte elektrolytischer Manganschichten wurde zu 5,5–6,0 bestimmt.

Die Weltproduktion an Mangan betrug im Jahre 1926 3,32 Mill. Tonnen, woran Deutschland mit 0,003% beteiligt war, aber 6% verbrauchte. 80–90% der Gesamtproduktion finden infolge der desoxydierenden Wirkung des Mangans auf Eisen, aber auch auf Kupfer, Nickel, Zink, Zinn, Verwendung für die Stahlherstellung. Es wird vorwiegend auf dem Wege des GOLDSCHMIDT-Verfahrens gewonnen.

Die Abscheidung dieses Metalls als Überzug ist deshalb von Interesse, weil es leicht zu polieren ist und nach Passivieren seiner Oberfläche nicht mehr anläuft. Es könnte also möglich sein, Mangan dort als anlaufbeständigen Überzug einzusetzen, wo keine besondere chemische Widerstandsfähigkeit gefordert wird.

Die bisher unternommenen Versuche, Mangan aus wäßriger Lösung elektrolytisch abzuscheiden, dienten, soweit von amerikanischer Seite durchgeführt, ausschließlich dem Zwecke der Mangangewinnung mit dem Ziele, die Vereinigten Staaten von der Einfuhr reinen Mangans unabhängig zu machen. Die reichlich vorhandenen Manganerze enthalten viel Silicium, von welchem eine Trennung auf trockenem Wege nicht möglich ist. Das elektrolytisch nach Auslaugen der Erze erhaltene Mangan ist rein und könnte nach Überführung in Ferromangan als Zusatzmittel für die Stahlherstellung verwendet werden.

¹⁾ Indium (SV.) S. 13. — ²⁾ Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 421, 445.

³⁾ Mitt. Forsch.-Inst. Schwäb.-Gmünd 12 (1938) S. 55/9.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 65 (1934) S. 377/83.

Die Abscheidung von Mangan aus Lösungen seiner einfachen Salze ist Gegenstand des DRP. 391594¹⁾. Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen ist nötig, obwohl, wie die Nachprüfung ergab, die anodische Oxydbildung dadurch nicht völlig beseitigt wird.

Als Beispiel wird angegeben:

Manganchlorid ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) . . .	600 – 700 g/l
Ammoniumchlorid	50 – 100 g/l
Salzsäure	1,8– 5,4 g/l.

Die erwähnten amerikanischen Forschungen setzten vor 6–8 Jahren ein und dauern noch an. Sie werden hauptsächlich durchgeführt von BRADT und Mitarbeitern^{2)–5)}, sowie von FINK und KOLODNEY^{6)–7)}. Die ersten drei Veröffentlichungen berichten über eine systematische Durchforschung zahlreicher Elektrolyte und enthalten interessante Einzelheiten, bezüglich deren auf die Originalarbeiten verwiesen werden muß.

Bei der Abscheidung aus Chloridlösungen²⁾ wurden reine, silberweiße, feinkörnige und festhaftende Manganniederschläge auf Kupferkathoden aus einer Lösung von

Manganchlorid ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	350 g/l
Ammoniumchlorid	30 g/l

bei 26° und einer Stromdichte von 20 A/dm² erhalten. Starke Bewegung des Elektrolyten wurde als vorteilhaft festgestellt. Die Verwendung eines Diaphragmas, also eines in Anodenraum und Kathodenraum durch eine poröse Wand getrennten Bades, verhindert die anodische Bildung von Oxyden, die sonst bei diesem Bade sehr stark auftritt und durch die Anwesenheit des Ammonsalzes nicht restlos unterbunden wird.

Auch bei der Untersuchung des Sulfatbades³⁾ erwies sich die Gegenwart von Ammonium-Ionen als nötig. In einem Bade der Zusammensetzung

Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	100 g/l
Ammoniumsulfat	75 g/l
Ammoniumrhodanid	60 g/l

erhielten die Autoren glänzende Niederschläge, die mehr als drei Jahre gegen Laboratoriumsluft beständig blieben. In diesem Bade wird bei 25° mit 25 A/dm² 20 bis 60 Minuten gearbeitet. Die Stromausbeute beträgt dabei 60–75%, der p_H-Wert des Elektrolyten 4,0–5,5. Da in diesem Falle eine Oxydbildung an der Anode nicht eintreten soll, hätte ein Diaphragma nur den Zweck, Anodenteilchen der Kathode fernzuhalten. Statt dessen kann man die Anoden auch in Musselin einnähen. Um die Metellanreicherung des Elektrolyten infolge zu starker Anodenlöslichkeit zu verhindern, werden gleichzeitig als Anoden Handelsmangan und Achesongraphit verwendet. Der Elektrolyt wird gerührt, damit die entstehenden Wasserstoffbläschen sich nicht an der Kathode festsetzen können. Die Rührung darf allerdings nicht so kräftig sein, daß Luft eingerührt wird, da diese sofort zum Oxydieren des abgeschiedenen Niederschlages führt.

¹⁾ Vom 18. 5. 1921; Chem. Fbr. Griesheim-Elektron.

²⁾ H. H. OAKS u. W. E. BRADT: Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 567/84.

³⁾ W. E. BRADT u. H. H. OAKS: Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 279/86.

⁴⁾ W. E. BRADT u. L. R. TAYLOR: Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 327/35.

⁵⁾ A. E. EDWARDS u. W. E. BRADT: Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 337/52.

⁶⁾ C. G. FINK u. M. KOLODNEY: Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 287/300.

⁷⁾ C. G. FINK u. M. KOLODNEY: Trans. electrochem. Soc. 76 (1939) Vordr. 5.

In einer weiteren Arbeit¹⁾ wird die Untersuchung einer großen Zahl anderer Elektrolyte mit anorganischen und organischen Anionen geschildert. Danach liefern Lösungen von Manganbenzoat, Mangannatriumcitrat und Mischungen von Manganlactat mit Natriumcitrat die besten Niederschläge.

FINK und KOLODNEY²⁾ befaßten sich eingehend mit der Abscheidung bei Verwendung unlöslicher Anoden. Sie prüften die Ergebnisse der zitierten Arbeiten nach und erhielten aus einem Elektrolyten mit

Mangansulfat	100–200 g/l
Ammoniumsulfat	50 g/l
Glycerin	50 cm ³ /l

bei 25° und Stromdichten von 10–12 A/dm² die besten Niederschläge. Das Anlaufen des Niederschlages wird nach ihren Angaben dadurch verhindert, daß man die mit Mangan überzogenen Teile sofort, ohne sie zu spülen, aus dem Bade in eine Bichromatlösung bringt. Die auf diese Weise passivierten Manganschichten laufen nicht mehr an und behalten ihren Glanz für lange Zeit.

Als Ergebnis einer gründlichen Untersuchung der gleichen Forscher³⁾ verschiedener für die Mangangewinnung in Betracht kommender unlöslicher Anoden wurden solche aus Blei-Zinn-Kobalt-Legierung empfohlen, deren Verwendung die Mangan-dioxydbildung unterbindet.

Mit dem anodischen Verhalten des Handelsmangans beschäftigen sich EDWARDS und BRADT⁴⁾. Es zeigt sich dabei, daß eine Bildung von Mn-(2)-ionen, wie sie für die Abscheidung gebraucht werden, je nach der Badzusammensetzung nur unterhalb einer anodischen Stromdichte von 30–50 A/dm² stattfindet.

VI. Molybdän.

Molybdän (Mo) ist weiß und silberglänzend, hart und chemisch widerstandsfähig. Seine MOHSSche Härte liegt bei 5,5. Es ist bei 110° gegen konzentrierte und verdünnte Salzsäure beständig. Diese Eigenschaften und der verhältnismäßig niedrige Preis lassen es für den Schutz von Apparateilen gegen chemische Angriffe geeignet erscheinen. Sein Schmelzpunkt liegt über 2800°.

Haupterzeuger sind die Vereinigten Staaten. Ihre Produktion betrug im Jahre 1930 2000 t Molybdänglanz mit etwa 50% Mo.

Molybdän ist ein selbstpolarisierendes Metall, ähnlich dem Wolfram. Es deckt die Kupferkathode schnell, die Abscheidung hört jedoch auf, wenn die Kathode einen lückenlosen Molybdänüberzug aufweist.

Es ähnelt in seinem elektrochemischen Verhalten dem Wolfram, die Entwicklung beider wird deshalb parallel verlaufen. Zur Zeit wird die Wolframabscheidung intensiver bearbeitet; die dabei bisher erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil auf das Molybdän übertragen worden, ohne bessere Erfolge zu erzielen.

Dem Umstand der Selbstpolarisierung trägt das DRP. 582528 vom 7. 6. 1929 der I. G. Farbenindustrie, Frankfurt/M., Rechnung, welches nur die Herstellung dünner Niederschläge schützt. Verwendet wird eine stark alkalische, mit Oxyd übersättigte Lösung bei 80° und darüber:

Natronlauge 50proz.	1000 cm ³
Molybdänsäure	1000 g.

Man arbeitet mit Diaphragma bei 3 A/dm².

¹⁾ W. E. BRADT u. L. R. TAYLOR: Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 327/35.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 287/300.

³⁾ C. G. FINK u. M. KOLODNEY: Trans. electrochem. Soc. 76 (1939) Vordr. 5.

⁴⁾ Trans. electrochem. Soc. 73 (1938) S. 337/52.

C. G. FINK¹⁾ empfiehlt ein Bad, wie es auch für die Wolframabscheidung geeignet ist:

Natriumcarbonat	330 g/l
Molybdänsäure	100 g/l.

Bei 10–20 A/dm² sollen aus diesem Bade glänzende Niederschläge zu erhalten sein.

Rein theoretisch interessant ist ein Versuch von W. P. PRICE und O. W. BROWN²⁾, welche eine Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure erst 100 Stunden reduzierten und aus dieser Lösung bei 55° mit 36 A/dm² Molybdän abschieden. Eine Nachprüfung ergab kein Metall, die Lösung der angegebenen Konzentration nahm vielmehr unter starker Blaufärbung eine gallertartige Konsistenz an. Auch eine Verlängerung der Elektrolyse hatte keinerlei Erfolg.

Wie man sieht, sind noch fast sämtliche mit der elektrolytischen Abscheidung des Molybdäns zusammenhängenden Probleme ungelöst.

VII. Niob.

Das Niob (Nb, auch Columbium oder Columbite Cb) ist ein selteneres Metall ohne augenblickliche Bedeutung. Es ist chemisch widerstandsfähig, außer gegen Flußsäure und Alkalien.

Die einzigen vorliegenden Mitteilungen über seine Abscheidung aus wäßrigen Lösungen stammen von ISGARISCHEW und Mitarbeitern^{3) 4)}. Diese gingen von einem Gemisch der Pentoxyde des Niobs und Tantals aus, von dem sie 12–15 g in einem Liter 10proz. Kalilauge lösten. Bei 10 A/dm² sollen glänzende, festhaftende, galvanostegische Überzüge zu erhalten sein.

VIII. Rhenium.

Rhenium (Re) ist sehr jung, es wurde erst 1925 entdeckt. Der anfänglich sehr hohe Preis wurde durch Auffindung von Rhenium in den Rückständen der Molybdänverhüttung in Leopoldshall stark ermäßigt und nähert sich langsam dem Platinpreis. Rhenium ist beständig gegen Salzsäure und besitzt eine Härte, die zwischen der des Rhodiums und jener des Chroms liegt.

Mit der elektrolytischen Abscheidung haben sich C. G. FINK und P. DEREN⁵⁾ befaßt. Von ihnen stammen die bisher einzigen Arbeitsvorschriften, deren Patente⁶⁾ im Besitze der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall sind.

Nach den Angaben von FINK läßt sich Rhenium aus zahlreichen Elektrolyten abscheiden, die besten Ergebnisse wurden jedoch in Sulfatbädern erzielt. Wichtig ist die Einhaltung eines bestimmten p_H-Wertes, der z. B. für die Sulfatbäder bei 0,7–1,2, für das alkalische, Natriumbicarbonat und Ammonsulfat enthaltende Bad bei 7,5–8,5 liegt. Bei höherer Temperatur ist auch ein höherer p_H-Wert einzustellen. Als Beispiel für ein Sulfatbad sei angegeben:

Kaliumperrhenat KReO ₄	11,0 g/l
Schwefelsäure (d = 1,84)	3,3 g/l.

Man arbeitet bei 25–45° und Stromdichten von 10–14 A/dm². Der p_H-Wert liegt bei 0,9. Aus diesem Bade sollen glänzende Niederschläge beliebiger Stärke zu er-

¹⁾ A.P. 1885700 und 1885701 vom 1. 11. 1932.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 70 (1936) S. 423/9.

³⁾ N. ISGARISCHEW u. A. F. PREDE: Z. Elektrochem. 39 (1933) S. 283/8.

⁴⁾ N. ISGARISCHEW u. G. E. KAPLAN: Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 33/6.

⁵⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 471/4.

⁶⁾ DRP. 626322 vom 24. 10. 1934.

halten sein. Auch die Stromausbeute und Streufähigkeit werden als gut bezeichnet. Die gleichzeitige Abscheidung von Rhenium mit Nickel oder Kobalt ist nach Angaben der Autoren ebenfalls leicht durchzuführen.

IX. Tantal.

Tantal (Ta) ist infolge seiner außerordentlich hohen Säurebeständigkeit — es wird von flüssigem und gasförmigem Chlorwasserstoff sowie allen Säuren mit Ausnahme der Flußsäure nicht angegriffen — und seines hohen Schmelzpunktes (3150°) als Werkstoff für Apparateile der chemischen Industrie geeignet. Inwieweit Überzüge aus Tantal für diesen Zweck in Frage kommen werden, muß die weitere Entwicklung der Abscheidung zeigen.

Versuche zur Abscheidung des Tantals wurden von N. ISGARISCHEW und A. F. PREDE¹⁾ durchgeführt, doch sind die Ergebnisse umstritten²⁾. Die gemeinsame Abscheidung von Tantal und Wolfram ließ sich H. H. ARMSTRONG³⁾ schützen. Er arbeitete, analog dem für die Abscheidung von Wolframlegierungen erteilten Patent, mit Ammoniumbifluoridlösungen, in denen die Oxyde gelöst werden. Ein Weinsäurezusatz verhindert das Ausfallen. Tantal soll aus einer derartigen Lösung auch rein abgeschieden werden können.

Die fertige Lösung enthält z. B.

Wolframsäure WO_3	40 g/l
Tantalpentoxyd Ta_2O_5	35 g/l
Ammoniumbifluorid	85 g/l
Weinsäure	60 g/l
Evtl. Nickelchlorid	20 g/l
Ätznatron	verschieden.

Die Oxyde werden für sich mit Bifluorid und Weinsäure gelöst, die Lösungen gemischt und Ätznatron zugesetzt. Der p_H -Bereich ist groß ($1-8 \text{ p}_\text{H}$). Man arbeitet mit $4-8 \text{ A/dm}^2$ bei $55-60^\circ$. Mit steigender Stromdichte sinkt der Glanz, während die Säurefestigkeit zunimmt.

Nach dem DRP. 582528 der I. G. Farbenindustrie Frankfurt/M. können dünne Tantalniederschläge aus einer mit Tantalhydroxyd übersättigten Ätzkalilösung erhalten werden.

X. Tellur.

Tellur (Te) ist ein Metall von weißer Farbe, ähnlich dem Antimon. In seinem chemischen Verhalten ähnelt es dem Selen. Tellurüberzüge sind beständig gegen den Angriff der Atmosphäre, auch bei sauren oder alkalischen Beimengungen.

F. C. MATHERS und H. L. TURNER⁴⁾ schieden Tellur zum Zwecke der Reindarstellung und Trennung vom Selen aus stark flußsaurer Lösung ab. Diese enthält

Tellurdioxyd TeO_2 , 83%	300 g
Flußsäure, 48%	500 g
Schwefelsäure, 96%	200 g
Wasser	1 l.

Bei Raumtemperatur und $1,6 \text{ A/dm}^2$ wurden starke Niederschläge erhalten, dabei betrug die kathodische Stromausbeute 96–100%. Die Badgefäße müssen mit Hartgummi oder Kunststoff ausgekleidet sein und eine Absaugvorrichtung besitzen.

¹⁾ Z. Elektrochem. 40 (1934) S. 295/7.

²⁾ M. L. HOLT: Z. Elektrochem. 41 (1935) S. 303/4.

³⁾ E.P. 477519 vom 24. 6. 1936.

⁴⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 54 (1928) S. 293/302.

XI. Thallium.

Thallium (Tl) ähnelt in seinem Verhalten und seinen Eigenschaften dem Blei. An frischer Oberfläche ist es glänzend bläulich-weiß. Es ist ebenfalls giftig, aber weicher und duktiler als Blei und schmilzt bei 303°. In Salzsäure ist es schwer löslich, da es wie Silber ein schwer lösliches Chlorid $TlCl$ bildet. An der Luft oxydiert es heftig.

Über die Abscheidung des Thalliums liegt eine Untersuchung von O. W. BROWN und SISTER AMATA MCGLYNN¹⁾ vor. Die Autoren erhielten aus einem Bade von Thalliumperchlorat mit 10 g/l freier Überchlorsäure glatte, feinkristalline Niederschläge. Dem Bade wurde Pepton als anodischer Depolarisator und Kresol zur Kornverfeinerung zugesetzt. Die anwendbare Stromdichte schwankt von 0,5 bis 1,8 A/dm², mit ihr muß auch der Gehalt an freier Säure erhöht werden.

Aus einem ähnlichen Bade schieden C. G. FINK und C. K. CONARD²⁾ glatte und festhaftende Niederschläge einer Blei-Thallium-Legierung mit etwa 30% Tl bei 0,54 A/dm² und 25° ab.

Den Versuch, Zink-Thallium-Legierungen niederzuschlagen, unternahmen W. G. PARKS und I. M. LE BARON³⁾. Die Resultate waren deshalb unbrauchbar, weil ein Niederschlag mit 40% Tl bereits nach 1 Stunde oberflächlich völlig oxydiert war.

XII. Thorium.

Auch Thorium (Th) zeigt die Neigung, oberflächlich rasch zu oxydieren. Es ist in neutraler oder reduzierender Gasatmosphäre weitgehend beständig.

FINK³⁾ bezieht das Thorium in seine Patente ein, nach denen er aus alkalischen Lösungen gute und reine Niederschläge erhalten hat. Die Lösung enthält

Thoriumoxyd ThO_2	21 g/l
Dextrose	60 g/l
Ätznatron	40 g/l
oder Natriumcarbonat	53 g/l.

Die Vorschrift sieht Temperaturen über 80° und eine Stromdichte von etwa 4 A/dm² vor.

XIII. Titan.

Titan (Ti) ist weiß, silberglänzend und sehr hart und brüchig. Es wird vorwiegend als Desoxydationsmittel bei der Stahlherstellung verwendet.

Zu seiner Abscheidung stehen saure und alkalische Lösungen zur Verfügung.

Die erwähnten Patente von FINK⁴⁾ sehen für Titan folgende Lösung vor:

Titandioxyd TiO_2	10 g/l
Flußsäure, 50%	30 cm ³ /l
Salzsäure	10 cm ³ /l
Gelatine	0,5 g/l
Stromdichte	15 A/dm ²
Spannung	4–6 V
Temperatur	80°.

¹⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 53 (1928) S. 351/60.

²⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 58 (1930) S. 457/63.

³⁾ Trans. electrochem. Soc. 69 (1936) S. 599/610.

⁴⁾ A.P. 1885700 und 1885701 vom 1. 11. 1932.

Dünne Niederschläge sind nach dem ebenfalls mehrfach zitierten Patent der I. G. Farben¹⁾ zu erhalten durch Sättigen ätzalkalischer Lösungen mit Titanoxyd oder -hydroxyd im Überschuß und Elektrolysieren der Aufschlammung bei Temperaturen von 90–95° und 0,625 A/dm² Stromdichte. Die Verwendung eines Diaphragmas wird empfohlen.

XIV. Vanadium.

Vanadium (V) ist ein stahlgraues Metall, welches starke Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff besitzt. Es findet in der Stahlherstellung sowie als Katalysator Verwendung. Über seine chemischen Eigenschaften liegen nur wenige Angaben vor. Die Weltproduktion belief sich 1926 auf etwa 2000 t.

Für seine Abscheidung in dünnen Schichten gelten die gleichen Angaben, wie sie im vorhergehenden Abschnitt für Titan angeführt sind¹⁾.

XV. Wismut.

Wismut (Bi) besitzt silberglänzendes, etwas rötliches Aussehen. Es ist ziemlich weich (MOHSSche Härte bei 2,5), aber sehr spröde. Der Weltverbrauch an Wismut liegt bei etwa 300 t jährlich, die deutsche Produktion betrug 1928 rund 25 t. Die Verwendung dieses Metalls beschränkt sich hauptsächlich auf die Herstellung niedrig schmelzender Legierungen, sowie die von Katalysatoren.

Die elektrolytische Raffination von Wismut aus salpetersaurer oder kieselflußsaurer Lösung ist seit langem bekannt und wird mit gutem Erfolg durchgeführt. Näheres hierüber ist in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie²⁾ zu finden. Seine Abscheidung für galvanotechnische Zwecke soll in dünnen Schichten¹⁾ aus einer Aufschlammung von 350 g Wismutoxyd Bi₂O₃ in einem Liter 35proz. Natronlauge unter Zusatz von 50 cm³ Glycerin möglich sein. Bei 1 A/dm² und 90–95° wird mit Diaphragma gearbeitet.

E. F. KERN und TH. R. JONES³⁾ untersuchten zahlreiche Elektrolyte, wie Borflußsäure, Kieselflußsäure, Kresolsulfonsäure, Überchlorsäure, fluß-, schwefel- und salzsaure Lösungen. Die letzteren erwiesen sich als am meisten geeignet. Sie enthielten als Leitsalz Natrium-, Calcium- oder Magnesiumchlorid und Pyrogallol oder Resorcin, die sich von zahlreichen untersuchten organischen Glanzmitteln am besten bewährten.

Russische Forscher⁴⁾ erhielten aus salpetersaurer Wismutnitratlösung auf Eisen, Stahl, Kupfer und Messing dichte, polierfähige Niederschläge bei 0,5–0,8 A/dm². Die Überzüge glichen im Aussehen nach dem Polieren dem Nickel. Sie waren widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefel- und Salzsäure, 15proz. Salpetersäure, Seewasser sowie verdünnte Alkalilaugen.

Die elektrolytische Abscheidung von Blei-Wismut-Legierungen beschrieben C. G. FINK und O. H. GRAY⁵⁾.

M. HARBAUGH und F. C. MATHERS⁶⁾ benutzten die Tatsache, daß Wismutperchlorat als einziges Wismutsalz nicht hydrolysiert und nicht ausfällt, wenn seine Lösung mit Wasser verdünnt wird. Sie erhielten aus einer solchen Lösung von

¹⁾ DRP. 582528 vom 7. 6. 1929 und Zusatzpatent 605551.

²⁾ Wismut (SV.) S. 22.

³⁾ Trans. Amer. electrochem. Soc. 57 (1930) S. 255/72.

⁴⁾ G. S. VOZDVIZHENSKY, M. J. KAMALETDINOV u. N. YA. KHUSAINOV: Inst. Chem. Techn. Kasan (1934) S. 102/7; nach Metallwarenind. 35 (1937) S. 252.

⁵⁾ Trans. electrochem. Soc. 62 (1932) S. 123/8.

⁶⁾ Trans. electrochem. Soc. 64 (1933) S. 293/8.

Wismutoxyd	40 g/l
Überchlorsäure	104 g/l
Kresol	0,08%
Leim	0,03%

bei Raumtemperatur und 3,1 A/dm² feinkristalline Niederschläge ohne irgendwelche Zusätze. Die Stromausbeute hierbei betrug 100%. Es gelang ihnen, aus Perchloratlösungen Wismut mit Kupfer, Blei und Arsen zusammen abzuscheiden.

XVI. Wolfram.

Von den hier beschriebenen Metallen ist Wolfram (W) das einzige, welches für galvanotechnische Zwecke bereits verwertet wird. Seine Abscheidung in reiner Form und in technischem Maßstabe muß zwar noch als ungelöstes Problem betrachtet werden. Man hat jedoch die guten Eigenschaften seiner Legierungen, besonders mit Nickel, zum Anlaß genommen, um das Abscheidungsverfahren für derartige W-Ni-Legierungen in Amerika auf den Markt zu bringen. Inwieweit es sich Eingang in die Praxis hat verschaffen können, ist nicht bekannt.

Der hohe Schmelzpunkt des Wolframs (3400–3600°) und die Tatsache, daß es nur von Salpetersäure-Flußsäure-Mischungen, nicht aber von Königswasser gelöst wird, lassen es als Schutz für Laboratoriumsapparate und chemische Anlagenteile geeignet erscheinen. Es ist sehr passiv und wird es besonders in Lösungen von Mineralsäuren und von Eisenchlorid. Wolfram ist wie Molybdän ein selbstpolarisierendes Metall, d. h. es scheidet sich auf Wolfram nur bei Anwesenheit sogenannter Depolarisatoren ab.

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden mit dem Ziele, Wolfram elektrolytisch abzuscheiden. Wie C. G. FINK und F. L. JONES¹⁾ ausführten, reichen diese Versuche bis in das Jahr 1867 zurück, doch arbeitete man bis 1925 vorwiegend mit schmelzflüssigen Elektrolyten, die wegen ihrer schwierigen Handhabung und der Unmöglichkeit, jedes beliebige Grundmetall den benötigten hohen Temperaturen auszusetzen, für galvanotechnische Zwecke ohne jede Bedeutung sind. In gleicher Weise unbrauchbar sind nichtwässrige Elektrolyte, ganz abgesehen davon, daß die damit durchgeführten Versuche noch zu keinem Erfolg geführt haben.

Kein besseres Resultat war den ersten Arbeiten mit wässrigen Lösungen beschieden. E. F. SMITH²⁾ erhielt aus Wolframatlösungen nur Oxyd, während die Nachprüfung des DRP. 231 657³⁾, nach welchem Wolfram aus perwolframsauren Lösungen abzuscheiden sein sollte, durch FINK und JONES¹⁾ die Unhaltbarkeit der gemachten Angaben erwies. Dazwischen liegen weitere vergebliche Versuche verschiedener Autoren, von denen nur die Arbeit von NEUMANN⁴⁾ erwähnt werden soll, welcher sich der Ansicht FOERSTERS anschloß, daß aus wässrigen Lösungen eine Abscheidung des Wolframs wahrscheinlich nicht möglich ist.

Meist wurde nur ein mehr oder weniger farbenprächtiges Oxyd des Wolframs erhalten. Derartige Niederschläge des blauen W₂O₃ als sogenannte „Wolframbronze-überzüge“ aus meta- oder polywolframsauren Salzen schützt das Ö.P. 122 475⁵⁾. Mit diesem Oxyd überzogene Metallteile sollen sich besonders gut als Oxydkathoden eignen. Auch auf Molybdänoxyde ist der Anspruch ausgedehnt.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 461/81.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 13 (1880) S. 751/4.

³⁾ Vom 15. 6. 1910; Wolfram Lampen A.-G., Augsburg.

⁴⁾ B. NEUMANN u. H. RICHTER: Z. Elektrochem. 30 (1924) S. 474/7.

⁵⁾ Vom 3. 4. 1930; Vereinigte Glühlampen- u. Elektrizitäts A.-G., Ujpest.

Die erwähnte Arbeit von FINK und JONES¹⁾ hat den eigentlichen Angriff auf das ungelöste Problem eingeleitet, und zwar mit einer systematischen Prüfung verschiedenartiger Elektrolyte bei verschiedenen Arbeitsbedingungen.

Die Abscheidung aus saurer Lösung hat danach wenig Aussicht auf Erfolg. Lösungen von Wolframsäure in verschiedenen Säuren, wie Schwefelsäure-Oxalsäure-Gemisch, und Perwolframsäurelösungen zersetzen sich beim Durchleiten von Strom sofort unter Bildung von Oxyden verschiedener Wertigkeit. Die Wolframsäure H_2WO_4 und ihr Oxyd WO_3 sind in Säuren schwer löslich und nur komplex in Lösung haltbar.

Bei Untersuchung der alkalischen Lösungen ergab sich zunächst, daß zur Abscheidung stets hohe Temperaturen nahe dem Siedepunkt der Lösung notwendig sind. Diese Erfahrung ist noch nicht widerlegt worden. Aus einer Lösung von

Natriumhydroxyd	60 g/l
Natriumwolframat	38 g/l
Dextrose	60 g/l

wurde bei 80° ein silberweißer, polierfähiger Niederschlag mit 1% Stromausbeute erhalten²⁾. Nach völligem Bedecken der Kathode sank die Stromausbeute langsam auf Null ab. Von den untersuchten Anoden war nur Platin geeignet, während Nickel, Monel, Duriron und Ferrochrom angegriffen wurden und den Niederschlag verunreinigten.

Eine weitere Versuchsreihe³⁾ erwies die Ersetzbarkeit des Ätznatrons durch Natriumcarbonat. Eine Lösung von

Wolframsäure (WO_3)	125–150 g/l
Natriumcarbonat	330 g/l

lieferte zwischen 8 und 10,7 A/dm² metallische Niederschläge, und zwar wurden in 20 Minuten bei 100° und 10 A/dm² 15,5 mg/dm² abgeschieden. Diese Lösung zeigt die gleiche bei dem vorigen Versuch erwähnte Eigentümlichkeit des Nachlassens der Abscheidung. Durch Zusatz eines Depolarisators konnte dieser Mangel beseitigt werden. Da aber nur Schwermetalle wie Nickel oder Eisen hierfür in Frage kommen, wurden keine reinen Wolframniederschläge erhalten, sondern Legierungen des Wolframs mit dem betreffenden Metall⁴⁾. Eine derartige Wolfram-Nickel-Legierung zeigte große Beständigkeit gegen Salzsäure.

Die mehrfach erwähnten DRP. 582528 und 605551 der I. G. Farben sind auf ähnlicher Grundlage aufgebaut, nämlich: Übersättigen stark alkalischer Lösungen mit Wolframoxyd, elektrolysieren unter Verwendung eines Diaphragmas bei Temperaturen von mehr als 80° und Stromdichten von weniger als 10 A/dm². Als Beispiel wird eine Lösung von 11 50proz. Natronlauge, übersättigt mit 1000 g WO_3 , genannt, als Stromdichte 1,5 A/dm² bei 90° und Bewegung des Elektrolyten.

Einer ähnlichen Lösung setzte L. F. YNTEMA⁵⁾ Citronensäure zu. Die Schwierigkeiten wurden dadurch jedoch nicht behoben.

M. L. HOLT und L. KAHLBERG⁶⁾ gingen erstmalig von einer Phosphatlösung aus, sahen sich aber der gleichen Schwierigkeit gegenüber wie die anderen Forscher.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 461/81.

²⁾ C. G. FINK u. F. L. JONES: Trans. electrochem. Soc. 59 (1931) S. 461/81 und A.P. 1885700 vom 1. 11. 1932.

³⁾ Siehe Note ²⁾ und A.P. 1885701 vom 1. 11. 1932.

⁴⁾ Siehe Note ²⁾ und A.P. 1885702 vom 1. 11. 1932.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) S. 3775/6.

⁶⁾ Metal Ind., N. Y. 31 (1933) S. 94/7.

Nach zwei Stunden war die abgeschiedene Menge nicht größer als nach 20 Minuten. Ihr Versuchsbad bestand aus

Trinatriumphosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. . . 350–500 g/l
 Wolframsäure WO_3 80–120 g/l.

Nun prüfte M. L. HOLT¹⁾ die Ergebnisse der zitierten Arbeiten nach und fand, daß die Niederschläge 30–45% Eisen enthielten. Er wies nach, daß eine Abscheidung nur stattfindet, wenn Eisen, als Verunreinigung oder als Zusatz, in der Lösung anwesend ist. Sobald der Eisengehalt erschöpft ist, hört die Abscheidung auf und wird durch erneute Zugabe sofort wieder in Gang gebracht.

In einer späteren Arbeit²⁾ hat sich HOLT eingehend mit der Frage der Depolarisatoren beschäftigt und gefunden, daß außer Eisen auch Ni, Co, Sn und Cd mit Wolfram zusammen abgeschieden werden. Die komplexen Cyanide des Eisens eignen sich dabei nicht als Zusatzstoffe. Die Abscheidung wird nicht angeregt durch Al, As, Be, Cr, Mg, Mn, Pd, Th, U, während Zusätze von Zn, Ag, Au, Hg, Pt nicht-metallische Überzüge liefern.

In der Zwischenzeit meldeten H. H. ARMSTRONG und A. B. MENEFEE³⁾ ein Verfahren zur Abscheidung von Wolframlegierungen zum Patent an, welches auf der gleichen Erkenntnis beruht, aber mit Bifluoridlösungen arbeitet. Dieses Verfahren fand als erstes Eingang in die Praxis, und zwar durch die Tungsten Electrodeposit Corporation. Inwieweit es tatsächlich für die vorgesehenen, sehr zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten in Betracht kommt, muß die weitere Entwicklung zeigen. Bei einer Nachprüfung erwiesen sich die Lösungen aus Wolframsäure, Ammoniumbifluorid, Borsäure, Natriumfluorid oder -chlorid, Weinsäure und Nickelcarbonat als wenig stabil und schwer regenerierbar. Durch Wärmebehandlung bei Gegenwart von Kohlenstoff sollen sich die Niederschläge in Carbid überführen lassen. Durch Herauslösen des Nickels wird das Verfahren zum Erhalten reiner Wolframniederschläge auf einem Umweg benutzt.

In Deutschland hat sich die Firma Bernhard Berghaus, Berlin der Wolframabscheidung besonders angenommen. Das DRP. 669606 vom 31. 3. 1936 schützt die Abscheidung reiner Wolframüberzüge aus heißen Phosphatlösungen unter Zusatz von Leitsalzen und Alkoholen und bei Verwendung eines Diaphragmas. Der Schwierigkeit des Konstanthaltens einer solchen Lösung wird begegnet durch eine im gleichen Patent beschriebene Vorrichtung, die als Rückflußkühler wirkt.

Gegenstand des DRP. 666613 vom 28. 11. 1936 der gleichen Firma ist ein Bad aus Wolframkieselsäure und Kaliumcarbonat. Die Stromausbeute ist außerordentlich gering.

Die unter B 179250 und B 179886 angemeldeten Verfahren beschreiben Niederschläge aus Wolfram-Eisen- bzw. Wolfram-Nickel-Legierungen. Die empfohlenen Bäder enthalten größere Mengen Ammoniak und arbeiten bei hoher Temperatur; es treten also die gleichen Schwierigkeiten auf wie bei dem erwähnten DRP. 669606.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß das Problem der technischen Wolframabscheidung aus wässriger Lösung heute noch als ungelöst betrachtet werden muß.

XVII. Zirkon.

Zirkon (Zr) ist ein hellglänzendes Metall von großer Härte und hohem Schmelzpunkt. Es findet zur Zeit nur geringe Verwendung als Desoxydationsmittel und für die Blitzlichtherstellung. Als Legierungsmetall für das Aluminium wird es zur Erhöhung von dessen Seewasserbeständigkeit empfohlen.

¹⁾ Trans. electrochem. Soc. 66 (1934) S. 453/60. — ²⁾ Trans. electrochem. Soc. 71 (1937) S. 301/11.

³⁾ DRP. 654270 vom 29. 5. 1935 und Zusatzpatent 683879; F.P. 806323 vom 12. 5. 1936; E.P. 478640 vom 18. 5. 1936, A. Prior. vom 18. 5. 1935.

Über die elektrolytische Abscheidung des Zirkons liegen nur wenige Angaben vor. Nach den mehrfach erwähnten Patenten von C. G. FINK¹⁾ soll es aus einer mit Zirkonhydroxyd ($\text{Zr}(\text{OH})_4$) übersättigten Sodalösung abgeschieden werden können, die mit Schwefelsäure auf 5,0–5,2 p_H angesäuert wurde. Das Bad arbeitet bei 80°.

W. E. BRADT und H. B. LINFORD²⁾ elektrolysierten Lösungen von Natriumsulfat und Zirkonylsulfat ZrOSO_4 und erhielten silberweiße, kompakte Niederschläge von reinem Zirkon auf poliertem Kupferblech bei 32° und 12 A/dm² ohne Diaphragma. Die Badbewegung ist nur gering, der p_H -Wert liegt bei 1,2. Es wird mit Platinanoden gearbeitet. Der Elektrolyt wird durch Auflösen von 36 g/l Zirkondioxyd ZrO_2 in etwa 10proz. Natriumsulfatlösung erhalten.

17. Die Entfernung galvanischer Niederschläge.

I. Allgemeines.

Das Abziehen des Niederschlages von Gegenständen aller Art ist erforderlich, wenn durch Fehler beim Elektroplattieren Ausschuß entstanden ist, sei es, daß der Niederschlag nicht überall haftet und abblättert, sei es, daß infolge zu hoher Stromdichte der Niederschlag rau und angebrannt ist oder infolge Wasserstoffüberladung Blasen zieht. Ebenso müssen abgegriffene und durch den Gebrauch teilweise abgenutzte Werkstücke vor dem Aufbringen einer neuen galvanischen Schicht, insbesondere bei Nickel und Chrom, von dem vorhandenen Überzug befreit werden, da die neue Schicht auf der alten nur ungenügend haftet. Die Entfernung galvanischer Überzüge ist auf drei Wegen möglich:

1. Mechanisch, durch Abbürsten oder Abschleifen,
2. chemisch, durch Abbeizen oder Abbrennen,
3. elektrochemisch, durch anodisches Auflösen des Niederschlages in cyanidischen oder sauren Lösungen.

Das mechanische Abbürsten oder Abschleifen eines Metallniederschlages ist zu meist kostspielig und unvollkommen. Besonders bei profilierten Werkstücken erfaßt die Schleifscheibe oder Fiberbürste nicht die tieferliegenden Flächen, so daß an diesen Stellen der zweite Niederschlag blättert oder ungenügend haftet. Die chemischen und elektrochemischen Verfahren werden deshalb für die Entfernung alter Metallniederschläge vorgezogen, wobei je nach dem Grundmaterial und dem zu entfernenden Metallüberzug mit geeigneten Lösungen gearbeitet werden muß, damit der Metallüberzug gleichmäßig und restlos entfernt, das Grundmaterial jedoch nicht angegriffen wird. Grundbedingung für einen gleichmäßigen Angriff jeder Entmetallisierungslösung ist die Entfernung aller anhaftenden Fette, Polierreste, Farb- oder Lackfilme durch eine sorgfältige Entfettung, sei es durch Abkochen in Entfettungslauge oder besser durch Vorbehandlung in einem organischen Lösungsmittel. Während der sogenannten „Entmetallisierung“ werden die Gegenstände zweckmäßigerweise öfters aus dem Bad gehoben, in ihrer Lage verändert und der Fortschritt der Ablösung verfolgt, damit nach der Entfernung des Metallüberzuges die Behandlung rechtzeitig unterbrochen und das Grundmaterial nicht angegriffen wird. Die Säurebäder sind, sobald die Geschwindigkeit der Entmetallisierung nachläßt oder das Grundmaterial angegriffen wird, in der Weise zu regenerieren, daß der Bodensatz entfernt, ein Teil des Bades abgelassen und der Rest mit frischer Badlösung wieder aufgefüllt wird. Die elektrolytischen Entmetallisierungsbäder sollen mit Absaugung

¹⁾ A.P. 1885700 und 1885701 vom 1. 11. 1932.

²⁾ Trans. electrochem. Soc. 70 (1936) S. 431/40.

ausgestattet sein, da der beim Arbeiten entstehende Wasserstoff und Sauerstoff die saure oder stark cyanidische Badlösung in Form von kleinen Flüssigkeitströpfchen zerstäubt und diese Badnebel das Arbeitspersonal belästigen und gesundheitlich schädigen. Da die elektrolytischen Bäder wegen ihrer großen Leitfähigkeit viel Strom aufnehmen, müssen die Einhängedrähte und Kontaktvorrichtungen so stark gehalten werden, daß diese beim Stromdurchgang nicht glühend heiß werden oder gar durchbrennen. Je nach der Zusammensetzung der Lösung muß für die Aufnahme des Bades das geeignete korrosionsbeständige Wannenmaterial gewählt werden: Steinzeug, gummierte oder ausgebleite Eisenwannen für saure Bäder; Steinzeug, Eisen- oder mit Drahtglas ausgelegte Eisenwannen für cyanidische Bäder. Wird die Entmetallisierung sachgemäß durchgeführt, so wird das Grundmaterial nur wenig oder gar nicht angegriffen. Vor dem neuerlichen Auflegen eines galvanischen Überzuges werden die Gegenstände nach sorgfältigem Spülen und Trocknen an der Fiberbürste überbürstet oder an einer Schwabbelscheibe hochglanzpoliert und nach der üblichen Entfettung ein zweites Mal galvanisiert. Sollen zwei oder drei übereinanderliegende verschiedene Metallschichten entfernt werden, so werden die Werkstücke in der Reihenfolge der zu entfernenden Überzüge in das für diesen Überzug geeignete Entmetallisierungsbad eingebracht. Während bei einem Kupfer-Nickel-Chrom-Überzug auf Eisen durch das anodische Einhängen in Schwefelsäure die Chrom-Nickel-Schicht entfernt wird, löst sich die dritte Kupferschicht anodisch nur in einer cyanidischen Lösung auf. Soll bei einem Nickel-Chrom-Überzug auf Eisen nur die Chromschicht entfernt werden, so ist die anodische Behandlung in Schwefelsäure nicht anzuwenden wegen der gleichzeitig erfolgenden Entnicklung, sondern der Gegenstand muß in Salzsäure rein chemisch oder in einem alkalischen Bade anodisch entchromt werden.

II. Entnicklung.

Nickelüberzüge auf Eisen, Messing, Kupfer, Aluminium und auch Zinkspritzguß werden heute ausschließlich elektrolytisch durch anodische Einwirkung des Stromes in Schwefelsäurebädern von 49–50° Bé entfernt, ohne daß das Grundmaterial dabei wesentlich angegriffen wird. Konzentrierte Schwefelsäure von 66° Bé eignet sich weniger, weil der Entnicklungsprozeß zu langsam fortschreitet. Die Nickelschicht wird leicht passiv unter Ausbildung eines hydratischen Nickelsulfatfilmes. Durch die Verdünnung mit Wasser wird die anodische Lösungsgeschwindigkeit erhöht, gleichzeitig jedoch mit steigender Verdünnung das Grundmaterial angegriffen. Die besten Erfolge werden erzielt, wenn das elektrolytische Entnicklungsbad eine konstante Baumé-Zahl von 49–50° hat. Im Dauerbetrieb kontrolliert man regelmäßig das spezifische Gewicht durch Einhängen eines Aräometers und setzt bei höherem Gewicht Wasser zu, bis das Aräometer die richtige Schwere anzeigt. Wiegt das Bad weniger als 49° Bé, so gießt man soviel reine arsenfreie Schwefelsäure von 66° Bé zu, bis das vorgeschriebene Gewicht wieder erreicht ist. Nach längerer Benutzung kristallisiert an den Seitenwänden und an dem Boden der Wanne Nickelyttriol aus, welches in gewissen Zeitabständen entfernt werden muß. Dies erfolgt am besten in der Weise, daß man die Säure abzieht, die Wanne mit Wasser füllt und durch Einleiten von Dampf erhitzt. Hierbei werden die Kristalle gelöst bzw. gelockert und können dann zugleich mit dem Schlamm entfernt werden.

Durch geringe Zusätze von Leit- und Erregersalzen, wie arsenige Säure, Weinstein, Kupfersulfat oder Glycerin, wird der Entnicklungsvorgang beschleunigt oder der Angriff auf das Grundmaterial verringert. Nach ausführlichen Untersuchungen von H. KRAUSE¹⁾ ist bei Entnicklungsbädern ein Zusatz von Arsensalzen nicht zu

¹⁾ Oberflächentechn. 9 (1932) S. 179/81, 191/3; Metallwarenind. 30 (1932) S. 515/6.

empfehlen, da durch das Arbeiten in solchen Bädern stets giftiger Arsenwasserstoff entsteht, während die Schutzwirkung der Arsensalze auf das Grundmaterial zu gering ist. Ein brauchbares Entwicklungsbad wird nach einer amerikanischen Vorschrift angesetzt aus

Schwefelsäure, konz., 66° Bé	8 l
Wasser	1 l
Glycerin	60 g
oder Schwefelsäure, konz., 66° Bé	8 l
Wasser	2 l
Kupfersulfat	30 g/l.

Nach Angaben aus der Praxis soll sich Messing in 5proz. Salzsäure mit einer Spannung von 6 V gut entwickeln lassen. Das Kupferchlorür, welches nach Freilegung des Grundmaterials entsteht und in verdünnter Salzsäure nur wenig löslich ist, verhindert dabei den weiteren Angriff des Grundmaterials. Im Entwicklungsbade aus Schwefelsäure von 49–50° Bé arbeitet man mit einer Spannung von 4–6 V und Stromdichten von 2–5 A/dm². Die Entwicklung erfolgt um so rascher, je höher die angewandte Spannung bzw. Stromstärke ist. Da die Stromdichte mit der Spannung steigt, muß der Leitungsquerschnitt des Aufhängehakens um so größer sein, je mehr Strom durch die Einhängvorrichtung fließen soll. Der Strom wird zweckmäßig vor dem Einhängen der Ware eingeschaltet, wobei man das Bad unter Strom stehen läßt, auch wenn keine Ware im Entwicklungsbade hängt. Auf keinen Fall darf die Dynamomaschine abgestellt werden, solange noch Ware im Entwicklungsbade hängt, da sonst die Gefahr besteht, daß die Maschine durch die auf den Bleikathoden aufgespeicherte Stromenergie umgepolt wird. Theoretisch ist zu erwarten, daß ein Warenteil mit einer durchschnittlichen Auflage von 0,025 mm Nickel bei einer Stromdichte von 10 A/dm² in etwa 11 Minuten entwickelt ist. Infolge der ungleichmäßigen Niederschlagsverteilung auf einem Werkstück ist jedoch praktisch eine Zeit von 30–40 Minuten bis zur vollständigen Entwicklung der gesamten Oberfläche nötig. Beim Entwicklungsvorgang kann man drei Phasen unterscheiden:

1. Während die Hauptmenge des Nickelniederschlags entfernt wird, bleibt der Strom konstant.
2. Hiernach steigt die Spannung, während die Stromdichte konstant bleibt.
3. Der Stromdurchgang nimmt ab, wenn alles Nickel entfernt ist und nur noch wenig Strom von dem Werkstück aufgenommen wird.

Als Behälter für die elektrolytischen Entwicklungsbäder eignen sich Wannen aus Steinzeug oder ausgebleite Eisenwannen. Die Warenstange ist mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden. Als Kathoden dienen am besten Bleiplatten oder die Bleiauskleidung selbst. Da die beim Arbeiten entstehenden Säurenebel das Arbeitspersonal belästigen und bei Verwendung der technischen, vielfach arsenhaltigen Schwefelsäure bei der hohen Strombelastung immer Spuren des giftigen, gasförmigen Arsenwasserstoffes sich entwickeln, sollte jedes Entwicklungsbad, auch wenn es im Freien aufgestellt wird, mit einer Absaugeeinrichtung ausgestattet sein. Die Bildung stark ätzender Säuredämpfe kann auch durch Übersichten des Entwicklungsbades mit Abdecköl, wie dies bei der Verchromung Verwendung findet, verhindert werden, doch muß man dann dafür sorgen, daß sich das Bad nicht allzusehr erwärmt, indem man es nur zeitweilig benutzt oder durch Einlegen einer Bleischlange kühlt. Infolge der hohen Stromdichten wird das Entwicklungsbad relativ schnell erwärmt, so daß bei intensiver Benutzung in kurzer Zeit Badtemperaturen von 80–100° erreicht werden können. Bei Verwen-

nung einer Deckschicht genügt dann schon ein Öffnungsfunke an der Warenstange, um die Deckschicht in Brand zu setzen. Falls eine intensive Kühlung bei Verwendung von Deckschicht nicht möglich ist, ist einer Absaugeeinrichtung mit Exhaustor unbedingt der Vorzug zu geben.

Nach erfolgter Entnicklung wird die Ware in fließendem Wasser gründlich gespült, in heißes Wasser getaucht und getrocknet. Bei der Entnicklung von Aluminium und Aluminiumlegierungen bildet sich auf der Oberfläche nach Entfernung der Nickelschicht leicht eine harte, nichtleitende Aluminiumoxydschicht aus, die sich durch Bürsten oder Polieren schwer beseitigen läßt. Die entnickelten Aluminiumteile werden vor dem nochmaligen Polieren zur Entfernung der Aluminiumoxydschicht zweckmäßigerweise wenige Sekunden in das elektrolytische Entfettungsbad oder in eine heiße Ätznatronlösung eingetaucht und nach Spülen in heißem Wasser getrocknet.

C. F. FRANCIS-CARTER¹⁾, der für die Entnicklung Schwefelsäure von 53° Bé vorschlägt, stellte für die Entmetallisierung verschiedener Grundmetalle nachfolgendes Schema auf:

Überzugsmetall	Zwischenschicht bzw. Grundmetall	Art des Verfahrens	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Strom- dichte A/dm ²	Span- nung V	Tem- pe- ratur °C
Verchromung	Nickel	Eintauchen	HCl konz.	—	—	kalt
	Messing		HCl 10proz.	—	—	60-80
	Stahl bzw. Gußeisen	elektrolytisch	60 g/l NaOH + 75 g/l Na ₂ CO ₃	7,5	—	kalt
	Zinklegierungen	elektrolytisch	H ₂ SO ₄ 78proz.	—	6-12	kalt
Vernicklung und in einigen Fäl- len Vernick- lung und Ver- chromung	Aluminium, Messing, Bronze, Stahl, Gußeisen, Zinklegierungen	elektrolytisch	H ₂ SO ₄ 78proz., spez. Gew. 1,7 (die Konz. darf nicht unter 67% bzw. einem spez. Gew. v. 1,58 liegen)	5-10	6-12	kalt
	Messing	elektrolytisch	HCl 5proz.	—	6-12	kalt

G. E. GARDAM empfiehlt, die zu entnickelnden Waren in Schwefelsäure von 49° Bé mit höchstens 2 V anodisch zu behandeln. Nickelüberzüge sollen auf diese Weise ohne nennenswerten Angriff des Grundmaterials von Stahlteilen vollständig entfernt werden. Die Teile werden zweckmäßig nach der Entfettung getrocknet und trocken in das Entnicklungsbad eingebracht. Der Stahl wird nicht angegriffen, weil sich auf seiner Oberfläche nach der Entfernung des Nickels ein Schutzfilm (vermutlich Eisensulfat) bildet. Wenn dieser Film durch Badbewegung oder Sauerstoffbildung nicht zerstört wird, ist eine Auflösung des Stahls im Entnicklungsbade nicht zu befürchten. Da Sauerstoffentwicklung erst bei einer Spannung von 2,4 bis 2,5 V eintritt, wird mit Absicht vorgeschrieben, daß bei der Entnicklung eine Spannung von 2 V nicht überschritten werden darf.

An Stelle des elektrolytischen Entnicklungsbades kann Nickel von Eisen und Aluminium durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure oder in ein Säuregemisch aus

Salpetersäure konz. 1 Tl.
Schwefelsäure konz. v. 66° Bé 2 Tl.

¹⁾ J. Electrodepositors' techn. Soc. 14 (1937/8) S. 17/24.

abgesprengt werden. Die zu entnickelnden Teile werden hierbei in heißes Wasser gebracht und in das Säuregemisch unter dauerndem Bewegen solange eingetaucht, bis der Nickelniederschlag entfernt ist. Während Salpetersäure allein das Nickel schnell entfernt, aber gleichzeitig das Grundmaterial stark angreift, wird das Grundmetall weniger angegriffen, wenn in dem Säuregemisch neben der Schwefelsäure nur soviel Salpetersäure verwendet wird, daß der Auflösungsprozeß mit mäßiger Geschwindigkeit erfolgt.

H. KRAUSE empfiehlt nachfolgende Lösungen für die Entnicklung ohne Strom:

1. Wasser	400 cm ³
Schwefelsäure, konz.	800 cm ³
Salpetersäure, konz.	400 cm ³
Salzsäure, konz.	25 cm ³
2. Schwefelsäure, konz.	4 l
Wasser	500 g
Salpetersäure	500 g
Kaliumnitrat	50 g.

Das Abbeizen des Nickels in Säuregemisch hat jedoch stets den Nachteil, daß bei einseitigem Absprengen des Nickelniederschlags ein Angriff der Säure auf das Grundmaterial nicht verhindert werden kann, so daß bei Verwendung von Säuregemischen mit einer wesentlich höheren Beschädigung des Grundmaterials gerechnet werden muß als bei Verwendung des elektrolytischen Entnicklungsbades.

III. Entchromung.

Wenn eine fehlerhafte Chromschicht entfernt werden soll, würde ein Abpolieren oder Abschleifen der Chromschicht wegen der großen Härte viel Arbeit und Kosten erfordern. Da Chrom in Salzsäure leicht löslich ist, entfernt man die Chromschicht auf einfache Weise, indem man die zu entchromenden Gegenstände in eine verdünnte Salzsäurelösung,

Salzsäure, konz.	1 l
Wasser	1 l,

legt. Die Beize wird zweckmäßig für die Entchromung größerer Werkstücke in einer mit Hartgummi ausgekleideten Wanne untergebracht und mit einer Monelmetallheizschlange auf 50–60° erwärmt, da bei höherer Temperatur der Chromniederschlag schneller aufgelöst wird, ohne daß das Grundmaterial dabei angegriffen wird. Gußeisen kann nicht in Salzsäure entchromt werden, da infolge der starken Wasserstoffaufnahme die Oberfläche sich derart verändert, daß ein zweiter Chromüberzug nicht mehr haftet.

Hat man stärkere Chromniederschläge von Werkstücken wieder zu entfernen, so verwendet man an Stelle der Säurebeize besser die elektrolytischen, stark alkalischen Entchromungsbäder, bestehend aus 100–200 g/l Ätznatron. Die Gegenstände werden hierbei mit einer Spannung von 4–6 V anodisch eingehängt. Als Kathoden dienen Eisenbleche, oder die isoliert aufgestellte Eisenwanne wird direkt kathodisch angeschlossen. Das freie Alkali löst anodisch das Chrom unter Bildung komplexer dreiwertiger Chromsalze mit 100% Stromausbeute auf, wobei je nach der Stärke der Chromschicht für die Entchromung einige Minuten bis mehrere Stunden erforderlich sind. Das Grundmetall, einerlei ob Eisen, Stahl, Gußeisen, Messing, Tombak, Alpaka oder Kupfer, wird von der alkalischen Lösung nicht angegriffen. Bei starker Belastung muß das Bad zweckmäßigerweise gekühlt werden, damit die Badtemperatur nicht über 30–40° ansteigt, weil bei höheren Temperaturen bei

Verwendung der meist chloridhaltigen technischen Ätznatronlösungen das Grundmaterial angefressen werden kann. Da sich bei der elektrolytischen Entchromung an der Kathode bedeutende Mengen Wasserstoff entwickeln, die das alkalische Bad als feinen Sprühnebel zerstäuben, empfiehlt es sich, die elektrolytischen Entchromungsbäder mit Absaugevorrichtung und einem separaten Exhaustor auszustatten. Bei beschränkten Raumverhältnissen kann das Abzugsrohr des Entchromungsbades auch in die Steigleitung der Chromanlage eingebaut werden, jedoch nur hinter dem Exhaustor und dem Chromabscheider, da eine Vermischung der abgesaugten Badreste der Chrombäder und des alkalischen Entchromungsbades vermieden werden muß, weil sich diese unter Bildung von Salzkrusten gegenseitig neutralisieren.

Vernickelt-verchromte Teile aller Art, bei denen neben der Chromschicht auch die Nickelschicht entfernt werden soll, außerdem verchromte Aluminiumteile entchromt man am besten in dem bei der Entwicklung beschriebenen elektrolytischen schwefelsauren Entwicklungsbad. Hierbei wird anodisch der Nickelbelag einschließlich der Chromschicht von dem Grundmaterial abgezogen.

Vor einer Neubehandlung im Nickelbad oder Chrombad müssen die Gegenstände, gleichgültig auf welchem Wege die Chromschicht entfernt wurde, an einer Fiburbürste überbürstet oder neu auf Hochglanz poliert werden, damit durch diese Nachbehandlung Oxydschichten oder passive Oberflächen auf den Werkstücken beseitigt werden.

IV. Entkupferung.

Da sich Kupfer in cyanidischen Lösungen anodisch leicht auflöst, wird für die Entfernung von Kupfer auf Stahl hauptsächlich das elektrolytische Verfahren angewendet. Die zu entkupfernden Werkstücke werden an Eisendrähten anodisch in eine Lösung aus 100–300 g/l Cyannatrium oder Cyankalium eingehängt. Da Kupfer bei relativ niedriger Stromdichte schon polarisiert und damit die anodische Auflösungsgeschwindigkeit rasch absinkt, soll die anodische Stromdichte nicht über 1 A/dm² liegen. Je höher der Cyanidgehalt gewählt wird, um so größer ist die anwendbare Stromdichte. Da reine Cyanidlösungen mit 10,5–11,0 p_H Eisen angreifen und zerstören, setzt man dem Entkupferungsbade Ätznatron zu, bis eine p_H-Zahl von 13,5 erreicht wird. In der Literatur werden noch verschiedene andere Verfahren für die Entfernung von Kupfer- und Bronzeniederschlägen empfohlen, wie die anodische Behandlung in einer 10proz. Natriumnitratlösung oder einer 10proz. ammoniakalischen Ammoniumpersulfat-Lösung für Stahl und die anodische Behandlung in einer 12proz. Natriumsulfidlösung bei einer Spannung von 2 V für Zink.

Nach amerikanischen Vorschriften kann die Entkupferung von Stahlteilen auch in der Weise erfolgen, daß je nach der Stärke der Kupferschicht die Werkstücke in einer Lösung von

230 g/l Natriumsulfid und 17 g/l Schwefelblumen

wiederholt abgekocht, die gebildeten Kupfersulfide mit einer Bürste entfernt und schließlich mit einer 20proz. Cyannatriumlösung nachbehandelt werden. FRANCIS-CARTER empfiehlt zur Entkupferung von Eisen eine Lösung von

Chromsäure. 450 g/l
Schwefelsäure, konz. v. 66° Bé. 50 g/l,

in welche die Werkstücke bei Zimmertemperatur eingetaucht werden, bis das Kupfer sich aufgelöst hat.

V. Entmessingung.

Die Entmessingung von Eisen und Stahl kann nach den gleichen Verfahren vorgenommen werden, wie diese für die Entkupferung beschrieben wurden. Massenkupferartikel werden zweckmäßig durch Tauchen in eine Gelbbrenne oder durch Trommeln in einer 10–20proz. Cyankaliumlösung entmessingung.

Für die Fahrradindustrie zur Entfernung des überschüssigen Messinglotes beim Hartlöten der Fahrradrahmen haben die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig ein elektrolytisches Entmessingungsbad entwickelt, bei dem in einer sauren Natriumnitrat- und Natriumnitritlösung bestimmter Zusammensetzung das Messinglot anodisch entfernt wird. Die Badlösung wird bei einer p_H -Zahl von 4,0 im Betrieb so sauer gehalten, daß sich rotes Kongopapier gerade blau färbt, wodurch ein Angriff der Badlösung auf das Grundmaterial verhindert wird. Die anwendbare Stromdichte bei einer Badtemperatur von 25–30° beträgt 4–5 A/dm². Die Zeitdauer der Entmessingung ist abhängig von der Löttaufgabe und der Stromdichte. Im allgemeinen beansprucht die elektrolytische Entmessingung gut tauchgelöteter Fahrradteile 20–30 Minuten, wobei Lötknospen und Lötclumpen vor dem Einhängen in das Bad durch Bearbeiten mit einer groben Feile entfernt werden. Die verhältnismäßig zähe, auf dem Messinglot festhaftende Borsäure- oder Boraxschicht, welche den Angriff des Entmessingungsbades verhindert, wird vor dem Einhängen in das Bad durch Abkochen in Wasser oder Lauge entfernt. Als Kathodenbleche verwendet man Kupferbleche, die von Zeit zu Zeit durch Beizen wieder gereinigt werden. Die zu entmessingenden Teile werden so in das Bad eingetaucht, daß nur die mit Messing behafteten Stellen mit der Badlösung in Berührung kommen. Damit die Entmessingung nicht auch an den Stoßstellen der gelöteten Rahmenteile erfolgt, werden die Stoßstellen mit einem Lackring oder einem um diese Stellen gezogenen Eisendraht abgedeckt. Bei stark beanspruchten Bädern wird durch Rohrschlangen gekühlt, damit die Badtemperatur nicht über 50° ansteigt, andernfalls wird das Eisen der Rahmen angefressen und im Bade zeigen sich braune Flocken als Zeichen gelösten Eisens. Wegen der beim Arbeiten entstehenden Dämpfe von salpetriger Säure und Stickoxyden werden die Bäder zweckmäßig mit einer geeigneten Absaugereinrichtung ausgestattet.

Für den gleichen Zweck ist E. SCHNITTE¹⁾ die anodische Behandlung in einem Bade aus Phosphorsäure, Chromsäure und Chromaten geschützt.

VI. Entcadmung.

Die Entcadmung von Eisen und Stahl kann elektrolytisch in einer alkalischen 10proz. Cyannatriumlösung erfolgen bei Zimmertemperatur mit Eisenblechen als Kathode. Von Eisen- oder Nichteisenmetallen kann Cadmium auch rein chemisch aufgelöst werden durch Eintauchen in eine Lösung aus

Salzsäure, konz.	1 l
Antimonoxyd	15 g
Wasser	100 g

oder durch Einbringen in eine 10proz. Ammoniumnitratlösung bei Zimmertemperatur.

VII. Entzinnung.

Für die Entzinnung von Eisen, Kupfer und Messing verwendet man zum Abbeizen die für Cadmium beschriebene salzsaure Antimonchloridlösung bei Zimmertemperatur. Elektrolytisch kann durch anodische Behandlung in verdünnter

¹⁾ DRP. 654 419 vom 18. 10. 1934.

Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder in einer 20proz. Ätznatronlösung bei 80–90°, bei einer Badspannung von 3–4 V und einer Stromdichte von 2 A/dm² entzinkt werden. Noch besser eignet sich hierfür das oben beschriebene LPW-Entmessingungsbad. Während der Entzinnung soll das Werkstück öfters bewegt und der Entzinnungsprozeß unterbrochen werden, sobald der Zinnüberzug abgelöst ist. Das Schw.P. 156812 P. MARTHS vom 13. 5. 1931 beschreibt ein Verfahren zur Entzinnung von mit Zinn überzogenen Metallen durch Alkalilösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalilösungen auf die mit Zinn überzogenen Metalle einwirken läßt, wobei man Katalysatorstoffe verwendet, welche solche Schwermetalle enthalten, die edler als Zinn sind.

Das E.P. 154242¹⁾ empfiehlt zum Entzinnen von Weißblechabfällen ein Bad, welches neben Zinn-(4)-chlorid als Hauptbestandteil 25% Eisenchlorid und 1% Salzsäure enthält.

VIII. Entzinkung.

Die Entzinkung erfolgt in einfacher Weise durch Abkochen der Werkstücke mit 20proz. Ätznatronlösung oder durch Eintauchen in verdünnte 5–10proz. Salzsäurelösung mit Zusatz von Sparbeize bei Zimmertemperatur. Zink kann jedoch auch elektrolytisch durch anodische Behandlung in einer stark alkalischen 10proz. Cyankaliumlösung oder in verdünnter Salzsäure,

1 Teil Salzsäure konz. auf 30 Teile Wasser,

bei Zimmertemperatur mit Eisenblechen als Kathoden entfernt werden.

IX. Entsilberung und Entgoldung.

Von mißlungenen oder alten gebrauchten versilberten oder vergoldeten Gegenständen wird man den Edelmetallniederschlag nie durch Abschleifen oder Abbürsten entfernen, da hierbei das Edelmetall verloren gehen würde, während man aus den Entmetallisierungsbädern die Edelmetalle wiedergewinnen und ausfällen kann. Das Abziehen der Silber- und Goldniederschläge mit Strom wird in der Weise ausgeführt, daß die vorher gereinigten und entfetteten Gegenstände anodisch in eine Lösung aus 50–100 g/l Cyankalium bei Zimmertemperatur eingehängt werden. Als Kathoden verwendet man Eisenplatten, auf welchen sich das abgezogene Metall teilweise niederschlägt, während es teilweise in der Cyankaliumlösung gelöst bleibt. Werden die Kathodenbleche leicht eingefettet, so läßt sich das abgeschiedene Silber zur Verarbeitung in einer Scheideanstalt leicht abziehen. Sehr gute Erfolge erzielt man beim Abziehen von Gold und Silber auf elektrolytischem Wege auch, wenn man als Elektrolyten warme konzentrierte Schwefelsäure benutzt und den Gegenstand ebenfalls als Anode einhängt. Als Kathoden dienen Bleibleche. Die Badspannung beträgt 2–3 V. Nach systematischen Untersuchungen des Forschungsinstitutes in Schwäbisch-Gmünd empfiehlt es sich, zur Beschleunigung der anodischen Auflösung der Schwefelsäure geringe Mengen von Salpeter oder Salpetersäure zuzusetzen. Das Bad besteht zweckmäßig aus

Schwefelsäure, konz.	1000 g
Salpeter	30 g.

Nach beendeter Entsilberung tritt ein starkes Absinken der Stromstärke ein, von unedlem Grundmetall wird nur wenig gelöst. Edelmetallniederschläge können auch durch Einlegen in Säuregemische entfernt werden. Für die Entsilberung

¹⁾ Vom 26. 2. 1919; M. A. ADAM, J. STEVENSON u. A. T. MABBITT.

durch Eintauchen sind vornehmlich bei Neusilber folgende Zusammensetzungen in Gebrauch:

	Schwefelsäure, konz. 66° Bé	1000 g
	Salpetersäure, konz. 40° Bé	75 g
oder		
	Schwefelsäure, konz. 66° Bé	1000 g
	Salpeter	20 g.

Die Säuremischungen, welche kein Wasser enthalten dürfen und deshalb gut verschlossen zu halten sind, lösen das Silber auf, ohne das Grundmetall wesentlich anzugreifen. Die Entsilberungsbeizen, welche naturgemäß stark sauer reagieren, werden auf einem Wasserbad oder auf einem sogenannten Sandbad in einer Porzellanschale oder Steinzeugwanne auf 60–80° erwärmt, da die Entsilberung um so schneller und intensiver erfolgt, je wärmer die Beize ist. Die zu entsilbernden Artikel werden entfettet und gut abgetrocknet (zur Vermeidung der Wasseraufnahme) in die Entsilberungsbeize gelegt. Die Gegenstände werden so lange in die Säuremischung gehalten, bis eine Reaktion wahrnehmbar ist, in Wasser gespült, wieder in Säure eingetaucht und so fort, bis der Silberniederschlag entfernt ist. Der Entsilberungsprozeß dauert je nach der Stärke des zu entfernenden Niederschlages 20–30 Minuten. Wenn die Säuremischung in ihrer Wirkung nachläßt, sobald die darin enthaltene Salpetersäure mit Silber gesättigt ist, wird durch geringen Zusatz von Salpetersäure oder Salpeter regeneriert.

Zum Entgolden wird eine Säuremischung angesetzt aus:

Schwefelsäure, konz. 66° Bé	1000 g
Salzsäure, konz. 22° Bé	250 g.

Die Mischung kann in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig gehalten werden. Im Bedarfsfalle erwärmt man die Beize in einer Porzellanschale auf 60–80°, taucht die zu entgoldenden Gegenstände ein und setzt unter gleichzeitigem Umrühren noch eine kleine Menge Salpetersäure zu, wodurch erst das sogenannte Königswasser entsteht, welches das Gold auflöst. Man gießt jeweilig nur so viel Salpetersäure zu, als zum Lösen des Goldniederschlages gerade erforderlich ist, da das in der Mischung enthaltene Königswasser bald unwirksam wird. Ebenso wie bei der Entsilberung spült man die zu entgoldenden Gegenstände öfters in Wasser ab, um den Fortschritt der Entgoldung zu beobachten. Da Gold und Silber stets edler als das Grundmetall sind, läßt sich bei der Entmetallisierung ein Angriff auf das Grundmetall nicht vollständig vermeiden.

18. Besondere Arbeitsverfahren.

I. Behandlung von Kleinteilen.

1. Massenartikel und ihre Galvanisierung.

Gelegentlich der Erörterungen über die der Galvanotechnik zu Gebote stehenden Mittel, kleine Gegenstände, die man nicht einzeln aufreihen will, zu galvanisieren, haben wir bereits die Galvanisiersiebe, ebenso die Trommel-Galvanisier-Apparate, sowie die Schaukel- und Glockenapparate kennen gelernt. Alle diese Vorrichtungen zum massenweisen Galvanisieren werden nur dann angewendet, wenn man nicht die vollständige Erhaltung einer Hochglanzpolitur bzw. feiner Ornamente, wie sie z. B. auf den kleinen Teilen für Uhrwerke u. dgl. vorkommen, anstrebt. Geringfügiges Verschrammen, auch wenn diese Apparate noch so gut gebaut sind, ist nicht zu

verhindern, deshalb werden solche empfindlicheren Teile entweder in Galvaniskörben und -sieben oder sogar einzeln aufgereiht galvanisiert.

2. Vorbereitende Arbeiten für Massenartikel.

An dieser Stelle sollen allgemeine Richtlinien für die Vorbereitung der Massenartikel, zur Galvanisierung in Trommel- und Glockenapparaten, gegeben werden. Auf besondere Artikel, wie sie am häufigsten in der Industrie vorkommen, ist bei Besprechung der einzelnen Galvanisierarten bereits eingegangen worden.

Ein Beizen der aus nicht entzundertem Blech hergestellten oder auch gegossenen, mit Gußhaut versehenen Massenartikel erfolgt in Beizkörben aus Steingut, wenn als Beize Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet wird, in Aluminium- oder auch Steinzeugkörben dann, wenn gelbbubrennen oder in reiner Salpetersäure zu beizen ist. Ein sich notwendig machendes Scheuern nach dem Beizen führt man in Scheuertrommeln aus, unter Beigabe von Sand, Bimsmehl usw. sowie Wasser¹⁾. Anschließend wird die Scheuertrommelfüllung abgelassen und, um den Sand abzuseiden, in fließendem Wasser abgespült. Die Gegenstände werden dabei auf ein Sieb gebracht und unter einer Brause vom überschüssigen, noch an den Gegenständen anhaftenden Sand befreit. Die Dekapierung vor der Galvanisierung erfolgt entweder in der Weise, daß man die in Steinzeugkörben befindliche Ware durch ein bereitstehendes Dekapiergefäß zieht oder solange darin stehen läßt (z. B. Messingteile in verdünnter Cyankaliumlösung), bis der Apparat, in welchem die Galvanisierung vor sich gehen soll, für die betreffende Beschickung bereit ist. Bei gut beschäftigten Betrieben läßt es sich meist einrichten, daß ein Mann diese vorbereitenden Arbeiten nacheinander ausführt, denn die erforderliche Zeit reicht gewöhnlich hin, um alle diese Arbeiten während der Galvanisierung der einen Charge erledigen zu können. Bei besonders großer Leistung eines Betriebes muß aber eine Trennung der Arbeitsgänge eingerichtet werden, so daß ein Teil der Belegschaft die vorbereitenden Arbeiten ausführt, während das eigentliche Galvanisieren dann dem Galvaniseur überlassen bleibt.

3. Das Galvanisieren der Massenartikel.

Der eigentliche Metallüberzug kann ganz nach Wunsch schwächer oder stärker ausgeführt werden, je nachdem ob auf solidere Plattierung oder lediglich auf ein schönes Aussehen allein Wert gelegt wird.

Sofern bei der Massengalvanisierung keine Glanzbäder benutzt werden können, setzt man den Massen-Galvanisier-Apparaten häufig kleine Glaskugeln zu, um die erzielten Niederschläge im Glanz noch weiter zu verbessern. Durch das Einfüllen derartiger Kugeln werden auch solche Gegenstände, die sich leicht ineinandersetzen, wie Schnallen, Federn u. dgl. getrennt gehalten. Die Beimengung von Kugeln darf etwa 10% des Volumens der zu galvanisierenden Gegenstände nicht überschreiten, weil sonst der Kontakt unter den einzelnen Gegenständen verloren geht.

Die Wahl des geeigneten Apparates muß reiflich überlegt werden, denn es ist z. B. ein Trommelapparat nicht für alle Massenartikel ohne weiteres geeignet. Die Vielseitigkeit der in der Praxis vorkommenden Artikel ist es ja gerade, welche die Galvanotechnik veranlaßt hat, verschiedene Konstruktionen der Apparate vorzusehen. Es ist deshalb stets zu empfehlen, bei der Wahl der Apparatur eine Fachfirma zu Rate zu ziehen und zunächst eine Probe der betreffenden Artikel zur Bearbeitung einzusenden. Für den einen Artikel, der z. B. leicht rollt und an sich eine gewisse Rundung besitzt, wird man im Trommelapparat sichere Resultate er-

¹⁾ Siehe S. 362.

halten, während andererseits flache gestanzte Blechstücke sich wieder mehr für den Glockenapparat eignen. Schwere Gegenstände, wie starke und lange Schrauben, die man z. B. verzinken will, und auf welche viel Strom entfallen soll, wird man unbedingt im Schaukelapparat mit Außen- und Innenanoden bearbeiten. Bei den Schaukel- und Glockenapparaten wiederum kann während der Galvanisierung das Fortschreiten des Arbeitsprozesses kontrolliert werden, ohne dabei den Apparat stillsetzen zu müssen.

Schwierig ist auch die Entscheidung, welche Badzusammensetzung für die verschiedenen Gegenstände heranzuziehen ist. Bäder mit hohem Widerstand streuen besser in die Hohlräume, weshalb in diesem Falle die Dynamomaschine mit reichlich hoher Klemmenspannung gebaut sein muß, um trotz des hohen Badwiderstandes noch genügend Strom durch den Apparat zu schicken.

Vielfach neigen Massenartikel, besonders wenn sie aus Draht oder aus gebogenem Blech angefertigt sind, zur „Filzbildung“, die Ware bildet sowohl im Glocken- als auch im Trommelapparat einen Knäuel. Der Strom wirkt dann nur auf die Außenseite des sich langsam herumwälzenden Knäuels, und die im Innern gelegenen Gegenstände werden gar nicht oder nur schwach und unvollkommen galvanisiert. An den Auflagestellen, wo sich die Artikel gegenseitig gewissermaßen verankert haben, erfolgt meist überhaupt kein Niederschlag. Derartige Gegenstände müssen dann in Schaukelapparaten bzw. auf Sieben oder aber bei stark herabgesetzter Beschickungsmenge in dem betreffenden Apparat galvanisiert werden.

Haben die Massenartikel ihre beabsichtigte Metallaufgabe erhalten, so Sorge man dafür, daß sie auf schnellstem Wege aus dem Galvanisier-Apparat entfernt, gespült und getrocknet werden. Bei längerem stromlosem Verweilen in den Apparaten verändern die galvanischen Überzüge infolge der Empfindlichkeit sehr leicht ihr Aussehen. Deshalb sind nur wirklich gut durchkonstruierte Apparate zu empfehlen, bei denen man z. B. die Trommel rasch herausheben oder hochkurbeln kann, um nach Entfernung des Deckels die Ware in ein daruntergeschobenes Sieb fallen zu lassen, während die überschüssige Badflüssigkeit in die Wanne zurückläuft.

II. Elektrolytisches Überziehen von Drähten.

A. Allgemeine Beschreibung.

1. Allgemeines und Anwendungsgebiete.

Entgegen der in der letzten Auflage des Handbuches gewählten Zusammenfassung der Plattierungsmethoden für Bänder und Drähte wurde diesmal eine Trennung von Bändern und Drähten vorgenommen. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß sich für Drähte in der Art der Reinigung und Ausbildung der Apparaturen, wie auch der Anwendung bedeutend höherer Stromdichten und dadurch bedingter Anbringung zahlreicher Kontaktvorrichtungen spezieller Ausbildung große Verschiedenheiten ergeben. Es hat sich außerdem als zweckmäßig erwiesen, eine Unterteilung vorzunehmen in

1. Überzüge, die eine Veredlung in dekorativer Hinsicht bewirken sollen,
2. Plattierungen für technische Zwecke,
3. Erzeugung von Niederschlägen zur Erzielung eines mehr oder weniger starken Rostschutzes.

Veredelte Eisen- und Stahldrähte mit Überzügen aus Messing, Kupfer, Nickel, Nickel-Chrom werden als Saiten für Klaviere und Musikinstrumente, zur Anferti-

gung von Spiralfedern, Vogelkäfigen, Reinigungsschwämmen für Töpfe, für die Herstellung von Briefklammern, als Einlagen in Gummigegegenstände usw. verwendet. Vergoldete oder versilberte Kupferdrähte dienen zur Herstellung von Gespinsten für Tressen, Litzen, mit Goldfäden verzierten Spitzen, Christbaumschmuck usw. Zur Ersparung von Gold erhalten Kupferdrähte vielfach vor der Vergoldung einen Überzug von Messing oder Tombak. In neuester Zeit dienen auch eloxierte Aluminiumdrähte, evtl. in verschiedenen Tönen gefärbt, als Ausgangsmaterial für Tressen, Litzen und Christbaumschmuck.

Für technische Zwecke kommen als Anwendungsbeispiele in Betracht:

Vermessung von Bronzedrähten und Eisendrähten, für die der aufgebrauchte Niederschlag als Zieh-Agens dient.

Verzinnung für hochwertige Stahldrähte, die zu Webelitzen verarbeitet oder als Bandagen für die Anker der Dynamomaschinen und Elektromotoren verwendet werden.

Leitungsdrähte aus Kupfer erhalten den Zinnüberzug als Schutz gegen den Angriff des in der Gummiumpressung enthaltenen Schwefels. Auch Überzüge aus Cadmium oder Zink haben sich für den gleichen Zweck gut bewährt. Die Oxydierung von Aluminiumdrähten auf elektrolytischem Wege (Eloxierung) bewirkt die Bildung einer Isolationsschicht, wodurch die Bespinnung der Drähte für Spannungen bis etwa 220 V entfallen kann. Durch die Imprägnierung mit Wachs oder sonstigen Imprägnierungsmitteln kann die Widerstandsfähigkeit der Schutzschicht erhöht werden.

Rostschützende Niederschläge sind nur durch Cadmium oder Zink zu erzielen. Cadmium scheidet praktisch für die meisten Zwecke aus, weil es

1. weicher ist als Zink, somit mechanischen Beschädigungen bei der Weiterverarbeitung unterliegt,
2. nur in cyanidischer Lösung niedergeschlagen werden kann, wodurch der Plattierprozeß verteuert wird,
3. die Anwendung hoher Stromdichten, wie sie für den kontinuierlichen Betrieb erforderlich ist, nicht zuläßt,
4. im Preis ungefähr zehnmal höher liegt als Zink,
5. eine Verschlechterung der Festigkeitseigenschaften durch Wasserstoffaufnahme, besonders bei längerer Expositionsdauer, also für stärkere Niederschläge, hervorruft.

In Wirklichkeit bleibt also nur Zink übrig, für welches die elektrolytische Abscheidung unter den günstigsten Bedingungen in technischer und wirtschaftlicher Hinsicht durchgeführt werden kann und sich daher auch gegenüber dem älteren Feuerverzinkungsprozeß ein großes Anwendungsgebiet erobert hat.

Für die Plattierung der Drähte kommt im allgemeinen das kontinuierliche Durchzugsverfahren in Betracht, da nur dann die Erzielung gleichmäßig starker Überzüge gewährleistet ist. Lediglich für das Weiterziehen von Eisen-, Kupfer- oder Bronzedrähten wird der Messingniederschlag, der als Zieh- bzw. Schmiermittel dient und deshalb nicht an allen Stellen des Drahtes in gleichmäßiger Stärke vorhanden zu sein braucht, in ruhenden Bädern aufgebracht. Die gelockerten Drahtbunde gelangen über eine Warenstange zwischen zwei Anodenreihen in das Messingbad und werden während des Plattierungsprozesses von Hand oder auch durch mechanische Betätigung in ihrer Lage verändert.

Die Vermessung selbst erfolgt unter Einhaltung normaler Stromverhältnisse in normalen Messingbädern bei 15–20 Minuten Dauer. Für eine derartige Vermessung braucht deshalb auch der Entfettungs- und Reinigungsprozeß nicht mit der

peinlichen Sorgfalt durchgeführt zu werden, wie er für den kontinuierlichen Veredlungsprozeß erforderlich ist und im nachstehenden Kapitel beschrieben wird.

2. Reinigungsprozeß.

Da plattierte Drähte fast allgemein weiterverarbeitet werden und dabei der aufgebrauchte Niederschlag stark beansprucht wird, ist es Grundbedingung, die Drähte mit vollkommen fett- und oxydfreier Oberfläche in die Badlösung einzubringen. Je besser die Reinigung ist, um so schneller, gleichmäßiger, glatter und festhaftender bildet sich der Niederschlag. Zwar werden bei Verwendung von cyanidischen oder alkalischen Badlösungen geringe Spuren von Fett, Seife, Schmiere unter der Einwirkung des elektrischen Stromes noch im Elektrolyten beseitigt, doch geht die dafür erforderliche Zeit und die beanspruchte Stromstärke für die Bildung des Niederschlages verloren. Auf die Dauer findet außerdem durch die Aufnahme der Zersetzungsprodukte eine schädliche Beeinträchtigung der Plattierlösungen und der guten Metallabscheidung statt. Hartblank gezogene Eisendrähte, Stahldrähte oder auch Kupfer- und Messingdrähte von großem Durchmesser können in vollen Ringen in alkalischen Flüssigkeiten bei Anwendung einer Temperatur von 70–90°, evtl. auch unter Einwirkung des elektrischen Stromes, von der anhaftenden Schmiere, von Seife oder Fett befreit und in heißem Wasser gespült und ausgetrocknet werden, ehe sie auf die Abwickelhaspeln gelangen. Oxyd und Rostansatz, durch Lagerung hervorgerufen, ist durch Beizen in verdünnter, heißer Schwefelsäure oder Salzsäure mit darauffolgendem Spülen und Austrocknen zu beseitigen. Geringe Oxydbildung auf Messing- oder Kupferdrähten wird durch Tauchen in eine schwache Cyankaliumlösung entfernt, während zur Beseitigung stärkerer, vom Glühprozeß stammender Oxydschichten (wenn dieser nicht unter Luftabschluß und Schutzgas vorgenommen wurde), ein Beizen in Schwefel- oder Salzsäurebeize zu erfolgen hat. Für geglühte Eisendrähte, ganz gleich, ob der Glühprozeß in Glühtöpfen oder Retorten und ob mit oder ohne Luftabschluß und Schutzgas vorgenommen wurde, ist gleichfalls ein Beizen in heißer, verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure mit darauffolgendem Spülen und Trocknen auszuführen.

Der im vorstehenden beschriebene Reinigungsprozeß dient meist nur zur Vorreinigung. In Verbindung mit dem Plattierprozeß müssen die Drähte dann kontinuierlich durch die den Bädern vorgeschalteten Dekapierungs- und Spülgefäße laufen, in welchen der auf den Abwickelhaspeln entstandene Oxydanlauf beseitigt wird und auch die einzelnen Drahtlagen, welche durch enges Aufeinanderliegen keine genügende Entfettung oder Beizung erfahren haben, noch gereinigt werden. Es war deshalb anzustreben, den Vorreinigungsprozeß soweit als irgend möglich auszuschalten und die Entfettung, Beizung und Reinigung der Drähte im kontinuierlichen Betrieb nur in Kombination mit dem Plattierprozeß durchzuführen. Dies ist durch Einschaltung elektrolytischer Entfettungs- und Beizbäder für die meisten Veredlungsprozesse und verschiedenen Drahtqualitäten gelungen. Auch der Glühprozeß für die meisten Drähte wird in Kombination mit dem Plattierprozeß durchgeführt, derart, daß die Drähte durch einen Durchlauf-Glühofen oder ein Bleiglihbad, welches vor dem Salzsäurebeizbottich mit darauffolgendem Spül- und Sand-scheuerbottich angeordnet ist, laufen. Müssen die Drähte eine hohe Metallaufgabe erhalten, wie es zur Erfüllung verschiedener Vorschriften Bedingung ist, so genügt das vorstehende Reinigungsverfahren allein nicht, sondern es ist erforderlich, durch elektrolytische Behandlung das Reinigungsergebnis zu verbessern. Der Einbau eines elektrolytischen Reinigungsbades nach F. A. HERRMANN¹⁾ gibt die Garantie

¹⁾ DRP. 572453 vom 9. 2. 1930.

für absolute Reinigung von hartblanken Eisen- oder Stahldrähten und geglühten Drähten und hat den Vorteil, daß die Drähte eine leicht angeraute Oberfläche erhalten, die eine innige Verbindung mit dem Überzugsmetall garantiert. Nach der in dem Patent beschriebenen Arbeitsweise dienen die Drähte als Anode, somit können die Festigkeitseigenschaften entgegen kathodischer Schaltung, wie früher oft angewendet, nicht durch Wasserstoffaufnahme schädlich beeinflusst werden. Durch die Anwendung sehr hoher Stromdichten dauert die Stromwirkung nur Sekunden, so daß eine schädliche Einwirkung der verdünnten Schwefelsäurelösung, die als Elektrolyt verwendet wird, durch Beizwirkung nicht eintreten kann. Die starke Sauerstoffentwicklung, die an den durchlaufenden Drähten vor sich geht, hat die Wirkung, daß die Oxydteilchen abgestoßen werden. An vielen und großen, nach dem In- und Ausland gelieferten, elektrolytischen Drahtverzinkungsanlagen für bis zu 40 gleichzeitig laufenden Drähten hat sich gezeigt, daß dieses Verfahren auch für sehr hohe Durchgangsgeschwindigkeiten den höchsten Ansprüchen voll und ganz genügt. Auch für die schmelzflüssige Verzinkung von Eisen- und Stahldrähten hat es sich in der Praxis gut eingeführt, zumal die Gestehungskosten verhältnismäßig gering sind und die Eisenaufnahme, somit die Hartzinkbildung, im schmelzflüssigen Zinkbade weitgehend herabgesetzt wird.

3. Ausstattung der Anlagen.

Für das elektrolytische Überziehen von Drähten haben sich im Verlaufe von Jahrzehnten von allen durch Patentveröffentlichungen in Fachzeitschriften und in

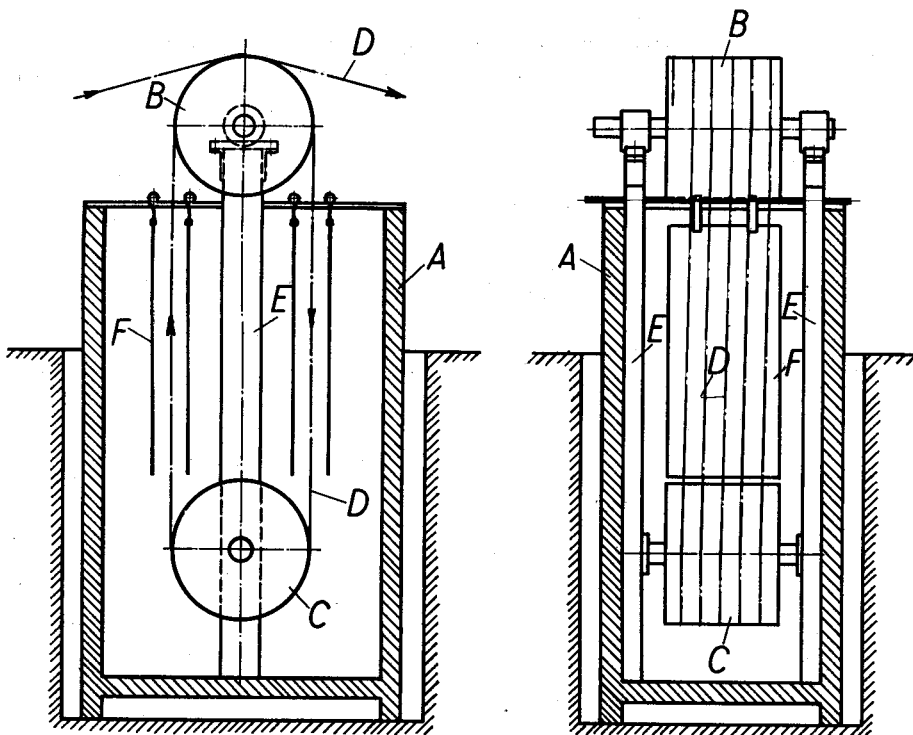


Abb. 468. Einrichtung für die senkrechte Führung eines Drahtes in einem Gang.

A = Badbehälter

C = Leitwalze

E = Gerüst

B = Stromwalze

D = Draht

F = Anoden

der Fachliteratur bekanntgewordenen Systemen nur 4 verschiedene für die praktische Verwertbarkeit als geeignet erwiesen, und zwar:

1. Einrichtungen für die senkrechte Führung nur eines Drahtes in einem Gang durch Reinigungs- und Spülbäder, aber in mehreren Windungen durch das Plattierungsbad (Abb. 468).

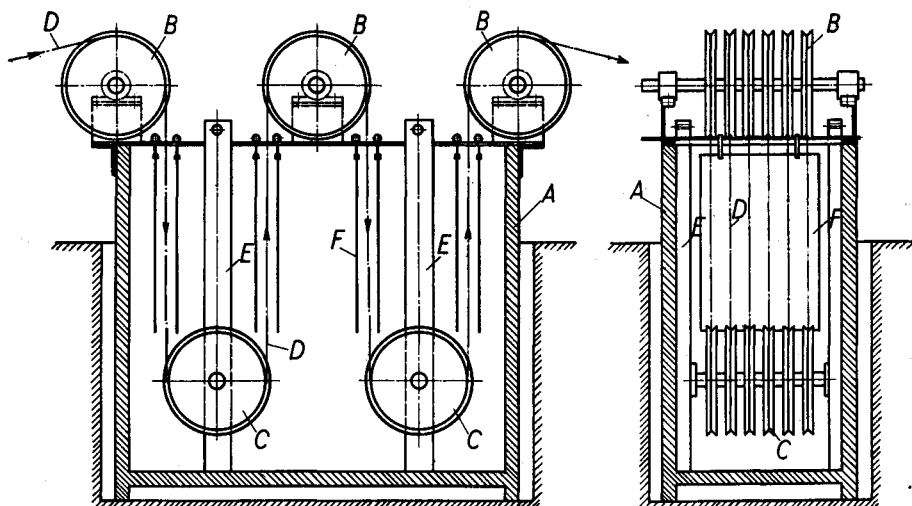


Abb. 469. Einrichtung für die senkrechte Führung mehrerer Drähte nebeneinander.

A = Badbehälter B = Stromrollen C = Leitrollen D = Drähte E = Gerüst F = Anoden

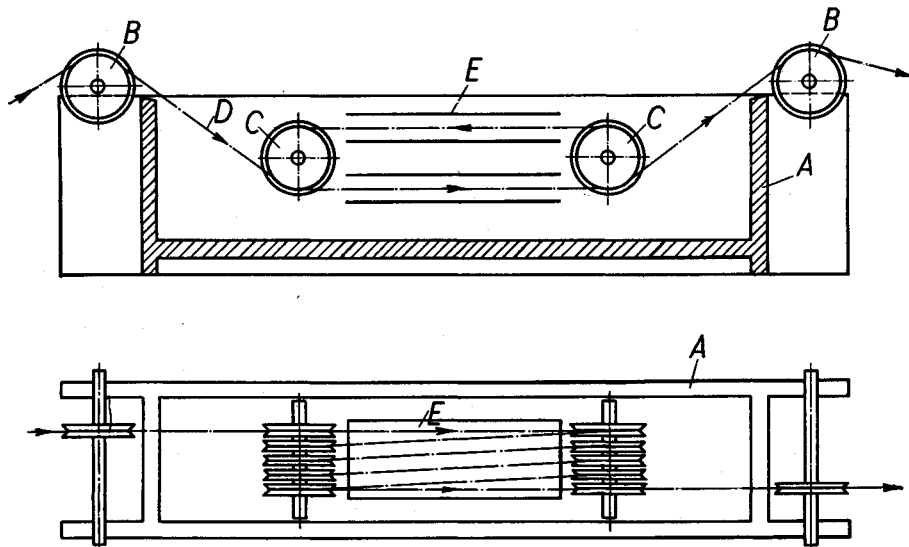


Abb. 470. Einrichtung für die waagerechte Führung eines Drahtes in einem Gang.

A = Badbehälter B = Stromrollen C = Leitrollen D = Draht E = Anoden

2. Anlagen für die senkrechte Führung mehrerer Drähte in den Behältern für Reinigung, Plattierung, Spülung und Trocknung, durch welche die Drähte von den Abwickelhaspeln zwischen Führungsrechen über Leit- und Strom-

rollen mit Führungskränzen bzw. Leit- und Stromwalzen mit Führungskrallen senkrecht in die Behälter geführt und um in den Behältern an geeigneten Befestigungsvorrichtungen angebrachte Leit- und Stromrollen bzw. Leit- und Stromwalzen wieder durch die Aufwickelhaspeln des Wickelwerkes nach oben gezogen werden (Abb. 469).

3. Einrichtungen für die waagerechte Führung nur eines Drahtes in einem Gang durch Reinigungs- und Spülbäder, aber in mehreren Windungen durch das Galvanisierungsbad (Abb. 470).
4. Anlagen mit waagerechter Führung für eine große Anzahl von Drähten in einem Durchgang durch sämtliche Reinigungs- und Spülbehälter und durch das Plattierbad (Abb. 471).

In besonderen Fällen sind auch Kombinationen der im vorstehenden angegebenen Systeme in Anwendung gebracht worden.

Die Anlagen nach 1 und 3 sind, da nur ein Draht, wie in der Beschreibung angegeben, gleichzeitig durch die Einrichtung läuft, nur für geringe Produktionen denkbar, während die Einrichtungen nach 2 sich für die Bewältigung großer Produktionen weicher Drähte von geringem Durchmesser bei Erzielung niedriger Metallaufgaben eignen.

Anlagen nach Ausführungsart 4 haben sich in jahrzehntelanger Entwicklung als Universal-Einrichtungen ein großes Absatzgebiet im In- und Ausland erobert und sind gleich gut geeignet für niedrige und höchste Metallaufgaben auf geglähten oder hartblanken Eisen- und Stahldrähten vom geringsten bis zum größten Durchmesser bei Bewältigung höchster Produktionen.

Die Anlagen nach Ausführung 2 mit senkrechter Drahtführung haben den Vorteil geringen Platzbedarfes in der Länge, bedingen aber tiefe Behälter mit Laufgerüsten oder müssen in Gruben zur Aufstellung kommen, um gute Bedienungs-

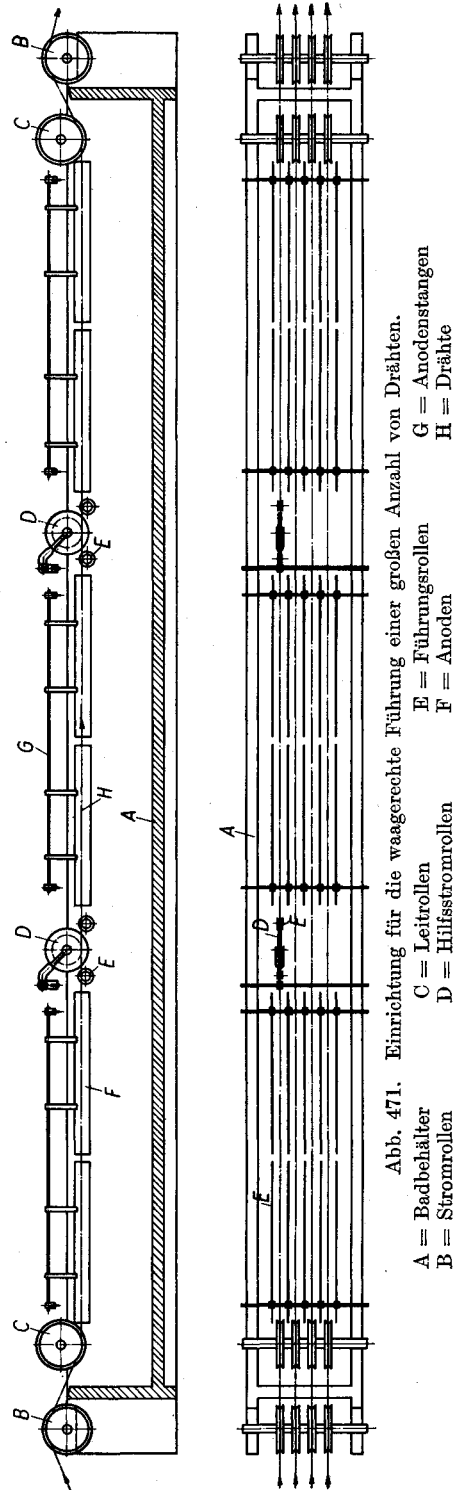


Abb. 471. Einrichtung für die waagerechte Führung einer großen Anzahl von Drähten.

A = Badbehälter
B = Stromrollen
C = Leitrollen
D = Hilfsstromrollen
E = Führungskrallen
F = Anoden
G = Anodenstangen
H = Drähte

möglichkeit zu schaffen. Die Leitrollen bzw. Leitwalzen, welche innerhalb der verschiedenen Flüssigkeiten an eingesetzten Gerüsten gelagert sind, müssen aus einem Material bestehen, welches gegen den Angriff der Lösungen widerstandsfähig ist, damit die eingebauten Armaturen nicht zerstört und der Elektrolyt nicht verunreinigt oder verdorben werden kann.

Da keine andere Schmiermöglichkeit für die Lagerstellen als durch die verschiedenen Flüssigkeiten selbst besteht, wird eine verhältnismäßig große Abnutzung der Lager und Wellen hervorgerufen. Auch entsteht ein hoher Kraftaufwand und eine Beanspruchung der Drähte selbst, was nicht für alle Drahtstärken und Drahtqualitäten zulässig ist. Eine Kontrolle der senkrecht eingehängten und der Behältertiefe angepaßten Anoden läßt sich schwer durchführen. Die Neueinführung gerissener Drähte ist umständlich. Konzentrationsunterschiede im Elektrolyten sind kaum vermeidbar, denn ein Schichtenaustausch durch Elektrolytbewegung ist für manche Plattierlösungen nicht zulässig.

Anlagen nach der waagerechten Bauart 4 benötigen wohl zur Unterbringung eine große Raumlänge, sind aber in technischer Hinsicht die einfachsten und im Betriebe die sichersten. Evtl. auftretende Störungen sind schnell zu beseitigen. Gerissene Drähte können ohne viel Mühe nachgezogen und aneinander gefügt werden. Das Neueinziehen durchlaufender Drähte erfolgt bequem und ohne Störung für die anderen laufenden Drähte. Da sämtliche Lagerstellen der Leit- und Stromrollen bzw. Leit- und Stromwalzen außerhalb der verschiedenen Lösungen an den Behältern oder an besonderen Traggerüsten angeordnet sind, läßt sich eine gute Schmierung bewirken, ohne daß die Gefahr der Verunreinigung der Elektrolyte und Reinigungslösung besteht. Durch das Vorhandensein geringer Steigungen ergibt sich ein niedriger Kraftbedarf für das Durchziehen der Drähte und damit eine geringe Beanspruchung derselben. Dies ist aber für weiche Drähte und für solche von geringer Stärke von wesentlicher Bedeutung, besonders dann, wenn ein Arbeiten mit hohen Stromdichten die Anordnung einer größeren Anzahl von Kontaktrollen oder -walzen außerhalb und von Leitrollen oder Leitwalzen innerhalb des Plattierbades erforderlich macht. Ein besonderer Vorteil liegt darin, daß jeder Draht zwischen zwei Reihen senkrecht eingehängter Anoden läuft und somit alle Drähte die gleiche Metallaufgabe erhalten müssen. Durch diese Anordnung läßt sich auch, selbst bei geringer Elektrodenentfernung, eine große Anodenfläche unterbringen, was für den Stromaufwand, für die Anodenlöslichkeit und für die Metallabscheidung von Vorteil ist. Die senkrechte Aufhängung der schmalen Anoden ergibt eine leichte Auswechslung derselben und läßt einen guten Schichtenaustausch des Elektrolyten zu. Anodenteilchen können ohne weiteres auf den Boden der Plattierbehälter sinken und sich dort ablagern. Eine Berührung der Drähte mit den Anoden, also die Gefahr einer Kurzschlußbildung, ist durch Einbau einer Schutzvorrichtung nach dem DRP. 207559¹⁾ mit absoluter Sicherheit zu vermeiden. Aus Abb. 472 und 473 ist die Wirkung dieser Einrichtung ohne weiteres ersichtlich.

Die Anoden hängen in Gittern, gebildet aus Längsleisten aus Holz oder Isoliermaterial mit Stäbchen aus Holz, Glas oder sonstigem nichtleitendem Material, die in solchem Abstand angeordnet sind, daß sich ein schlaff gewordener oder gerissener Draht nicht an die Anode legen kann. Nach unten kann der Draht nicht fallen, da ihn die Querleisten daran hindern. Ein Ausweichen der Drähte in eine andere Bahn und somit eine Verschlingung der Drähte untereinander oder mit den Anoden ist ausgeschlossen, selbst bei geringer Elektrodenentfernung. In der Praxis hat

¹⁾ Vom 7. 7. 1908; F. A. HERRMANN.

sich diese Schutzvorrichtung außerordentlich gut bewährt und einen einwandfreien Betrieb bei großer Drahtzahl erst ermöglicht.

Die Ausbildung der Anlagen derart, daß man die Anoden nur unter den laufenden Drähten anordnet (wie in USA. angewendet), ergibt wohl eine geringere Breite für die Anlagen, da die Drahtentfernung entsprechend dem Abstand der Anoden von den Drähten nur mit etwa 40–50 mm vorgesehen zu werden braucht, doch fällt der Zinküberzug begreiflicherweise nicht so gleichmäßig stark aus. Die Spannung

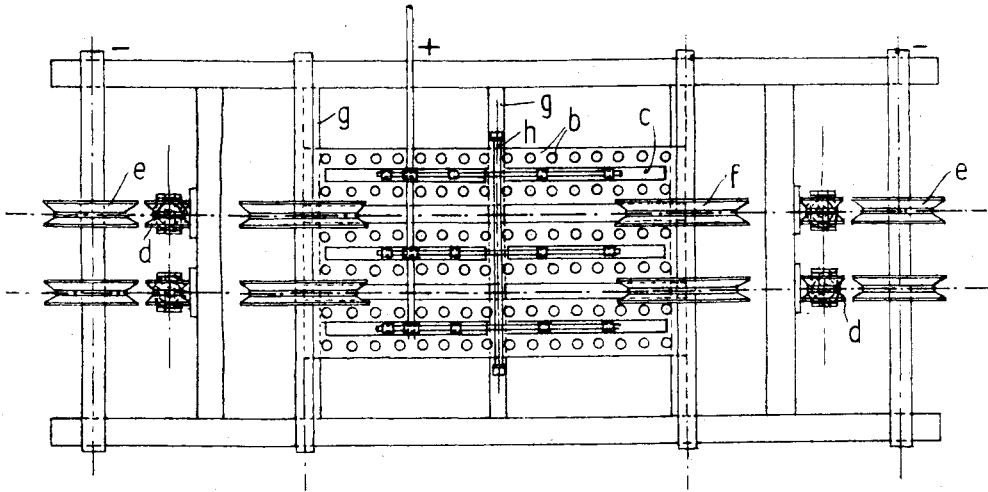


Abb. 472.

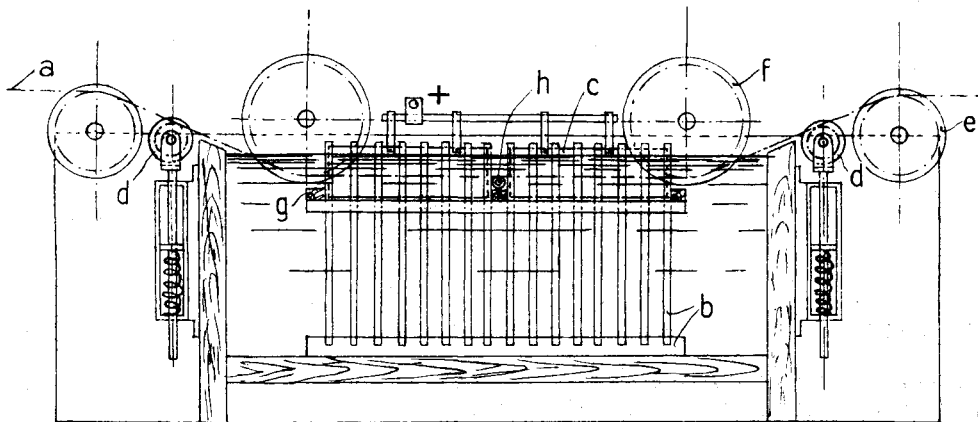


Abb. 473.

erhöht sich für die gleiche Stromstärke, weil der Strom durch die halbe Anoden- und Elektrolytmenge geschickt werden muß. Außerdem besteht der Nachteil einer Verschlingung der Drähte, was zu Betriebsstörungen und Ausschuß führt. Die Anbringung von flach gelagerten Anoden auch über den laufenden Drähten, wie für die Galvanisierung von breiten Bändern unbedingt erforderlich, ist möglich, doch ergeben sich dabei für den praktischen Betrieb Nachteile bei dem Einziehen und Nachziehen von gerissenen oder durchgelaufenen Drähten, der Kontrolle derselben usw. Die Leitrollen aus Steinzeug oder Porzellan stattet man mit Buchsen aus

Messing, Hartgummi oder Kunststoff aus und läßt sie auf feststehenden Wellen aus Stahl laufen, oder man setzt sie zu geschlossenen Systemen zusammen und versteht sie mit Kugellagern. Beide Ausführungsarten besitzen Vor- und Nachteile und sind von der Wahl der Anodenanordnung abhängig, haben sich aber beide bewährt.

Als Badbehälter kommen für alkalische oder cyanidische Elektrolyte Wannen aus Eisenblech mit Glasauskleidung, emaillierte oder gummierte Eisenbehälter in

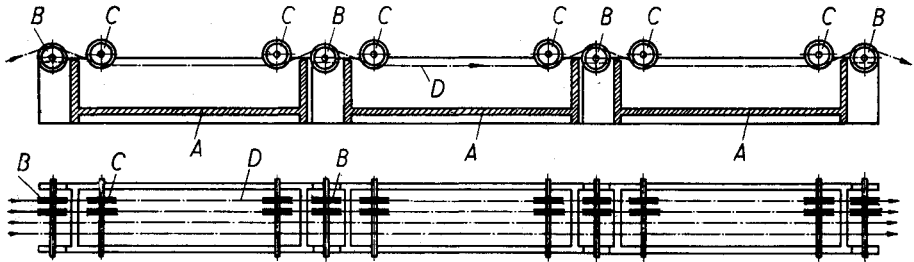


Abb. 474. Waagerechte Drahtführung.

A = Badbehälter B = Stromrollen C = Leitrollen D = Drähte

Betracht. Für saure Elektrolyte empfiehlt sich die Verwendung von Wannen aus starken Holzpfosten mit Bleiauskleidung und Schutzverkleidung aus unangreifbarem Isoliermaterial oder Drahtglas. Gummiausgekleidete Eisenbehälter kommen gleichfalls zur Verwendung. Der Ausbildung der Kontakte ist entsprechend der Anwendungsmöglichkeit sehr hoher Stromdichten, begünstigt durch die runde

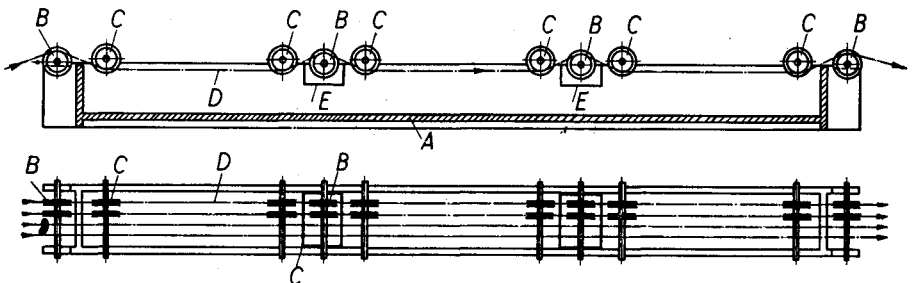


Abb. 475. Waagerechte Drahtführung.

A = Badbehälter B = Stromrollen C = Leitrollen D = Drähte E = Auffangbehälter

Form der Drähte und der Erreichung verhältnismäßig hoher Durchgangsgeschwindigkeiten und des dadurch bewirkten lebhaften Schichtenaustausches der Elektrolyte, die größte Beachtung zu schenken. Je nach der für die zu erzielende Produktion und gewünschte Metallaufgabe errechneten Länge des Plattierbehälters ist derselbe mit der erforderlichen Zahl von Kontaktrollen mit Führungskränzen bzw. Kontaktwalzen mit Führungsrillen auszustatten. Zu erstreben ist, sämtliche Kontakte außerhalb der Plattierlösungen anzuordnen, um Strom- und Metallverluste, wie auch die Mühe der Entfernung des nutzlos niedergeschlagenen Metalls zu vermeiden. Ergibt die Durchrechnung, daß nur 3 oder 4 Serien Kontaktsysteme erforderlich sind, so ordnet man die Kontaktrollen in den Zwischenräumen von mehreren aneinandergestellten Badbehältern (Abb. 474) an, oder man setzt sie in Kästen aus Isoliermaterial in einen langen Badbehälter (Abb. 475).

Die ersterwähnte Anordnung hat den Vorzug, daß man mit Elektrolyten verschiedener Konzentration oder Zusammensetzung arbeiten kann, was für manche Zwecke erwünscht ist. Auch läßt sich die Filtration der Plattierlösung mit einem Reservebehälter geringeren Ausmaßes durchführen. Die Verwendung nur eines langen Badbehälters bringt den Vorteil geringerer Anschaffungskosten bei kleineren Steigungen für die durchlaufenden Drähte. Die Stromrollen aus Kupfer oder Bronze laufen entweder auf Wellen aus Eisen oder Messing mit starrer Stromzuführung, wobei nur eine Schmierung durch Wasser vorgenommen werden kann, oder sie werden zu Systemen unter Einfügung von Messingbuchsen zusammengesetzt und

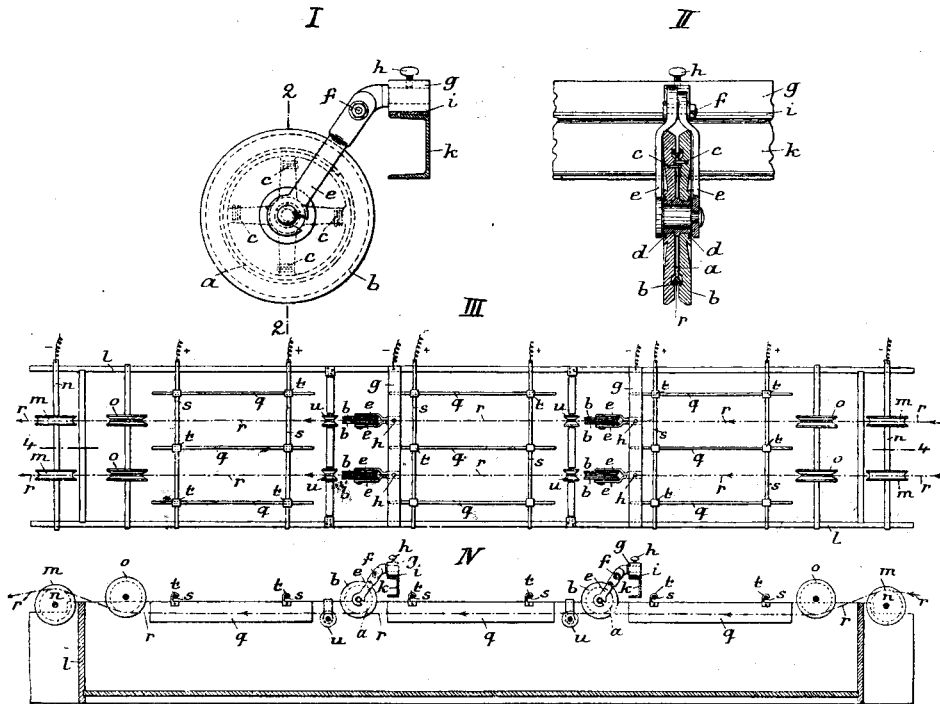


Abb. 476.

mit Kugellagern und Quecksilberkontakten ausgestattet. Die erste Ausführungsart hat den Vorzug, daß jeder Draht für sich laufen kann, was besonders für die Erzielung verschieden hoher Metallaufgaben im gleichen Arbeitsgang zweckmäßig ist, während die zweite Art den Vorteil geringerer Reibungsverluste und geringeren Materialverschleißes bietet.

Wird bei der Projektierung festgestellt, daß eine größere Anzahl als 3–4 Serien Kontaktsysteme für die Anlage erforderlich ist, so sind noch sogenannte Hilfsstromrollensysteme, welche den Drähten den Strom innerhalb der Badflüssigkeit zuführen, um weitere Steigungen für die Drähte zu vermeiden, einzubauen. Für diese Hilfsstromrollensysteme ist Bedingung, daß die der Metallabscheidung ausgesetzten Kontaktflächen so klein als nur erreichbar gehalten werden. Dieser Bedingung entsprechen im allerbesten Maße die mit Blendscheiben versehenen Stromabnehmerrollen nach F. A. HERRMANN¹⁾. Abb. 476 zeigt diese Stromabnehmer-

¹⁾ DRP. 279043 vom 24. 12. 1913 und Zusatzpatent 283042.

rollen mit Blendscheiben in ihrer praktischen Anwendung, z. B. beim Galvanisieren von Drähten. In dieser Patentschrift wird gezeigt:

1. Seitenansicht einer Stromabnehmerrolle nach der Erfindung,
2. Schnitt nach 2-2 in 1,
3. Ansicht eines Galvanisierbades, das mit Stromabnehmern nach der Erfindung ausgestattet ist, und
4. Schnitt nach 4-4 in 3.

Die Stromabnehmerrolle wird durch ein Speichenrad *a* aus säurefester Bronze gebildet, dessen Umfangfläche so schmal ist, daß der Querschnitt des Plattiergutes gerade noch Platz findet. Auf die Nabe der Rolle *a* ist von beiden Seiten je eine Blendscheibe *b* aus nichtleitendem und von der Badflüssigkeit nicht angreifbarem Material aufgesetzt. Die Blendscheiben haben auf der Innenseite eine Ausdrehung, welche den Kranz der Rolle *a* flüssigkeitsdicht umfaßt, so daß noch ein Teil der Umfangfläche der Rollen gegen das Bad abgedeckt wird. Beide Blendscheiben *b* stehen einander so nahe gegenüber, daß der Spalt am Rande den Querschnitt des Plattiergutes gerade frei durchläßt.

Damit die Bindestellen anstandslos über die Rollen laufen, ist das Verhältnis der Durchmesser der Rolle *a* und der Blendscheiben *b* so gewählt, daß der Blendscheibenumfang die Drahtrichtung noch unter einem so spitzen Winkel schneidet, daß selbst im Falle des Einstechens von Spitzen und Kanten, die die Bindestellen etwa aufweisen können, ohne zu großen Kraftaufwand ein glattes Weiterdrehen der Rolle erreicht wird, wodurch die Bindestelle über den äußeren Umfang der Blendscheiben weggehoben wird. Damit hierbei die Bindestelle nicht seitlich abgleiten kann und die folgende Drahtlänge immer wieder sicher in den Spalt eingeführt wird und sofort nach dem Durchgang der Bindestelle von neuem Kontakt gibt, ist die Umfangfläche beider Blendscheiben *b* nach innen abgeschrägt, so daß sie zusammen eine konische Rille bilden, auf deren Höhe durch die Bindestelle selbst der Draht angehoben wird. Ebenso senkt sich dann der Draht wieder auf die Kontaktfläche, nachdem die Bindestelle vorbeigelaufen ist. An den Innenseiten der Blendscheiben *b* sind Haken oder Knaggen *c* eingeschraubt, welche die Speichen der Stromabnehmerrollen *a* umfassen und in der gezeichneten Betriebsstellung die Blendscheiben mit den Rollen *a* fest verankern. Diese Befestigungsweise hat einerseits den Vorzug, daß keine Metallteile mit dem umgebenden Bade in Berührung kommen, andererseits gestattet sie, die Blendscheiben abzunehmen, ohne daß hierzu irgendein Werkzeug erforderlich wäre. Zu diesem Zweck braucht man nur die Blendscheibe gegenüber der Rolle im Sinne des Uhrzeigers zu drehen, bis die Haken *c* von den Speichen der Rolle *a* abgleiten, und kann sie dann radial abziehen. Durch Bronzeringe *d*, die am inneren Umfang der Blendscheiben eingepreßt sind, wird eine gute Führung der Rolle gesichert.

Die Nabe der Stromabnehmerrolle *a* läuft auf einem Bolzen, der von einer Gabel *e* aus Metall getragen wird. Ein Schenkel der Gabel *e* ist geschlitzt, so daß er um einen Bolzen *f* aufgeklappt werden kann, um die Rollen bequem aufstecken oder abziehen zu können. Der feststehende Schenkel der Gabel *e* ist mit Hilfe einer Klemmschraube *h* in einer stromführenden Kupferschiene *g* befestigt, die auf einer isolierenden Zwischenlage *i* auf einer Schiene *k* ruht. Sollen die Stromabnehmerrollen aus dem Galvanisierbade entfernt werden, so zieht man nach Lösung der Klemmschraube *h* den Bügel *e* aus der Schiene *g* heraus, dreht den aufklappbaren Schenkel um den Bolzen *f* und die Blendscheibe *b* etwas zurück. Die Stromabnehmerrolle ist dann vollständig frei.

In 3 und 4 ist *l* der Badbehälter, *m* die gebräuchlichen, außerhalb angebrachten stromableitenden Rollen, *n* deren metallene Wellen, durch welche der Strom zu der

Dynamomaschine zurückgeleitet wird. Durch nichtleitende, in die Badflüssigkeit tauchende Rollen o werden die Drähte r ein- und ausgeführt und laufen zwischen den Anoden q hindurch. Den Anoden q wird durch Leitungsstangen s und Halter t der Strom zugeführt. Durch Leitrollen u werden die Drähte r von unten an die Stromabnehmer a gedrückt.

Durch die beschriebene Konstruktion der Stromabnehmer wird die Bildung eines unerwünschten Niederschlages fast vollständig verhindert, so daß selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen — Laufenlassen der stromleitenden Rollen a zwischen den Anoden, ohne daß überhaupt ein Draht darauf liegt, neben solchen Rollen, welche Draht führen — sich noch kein nennenswerter Metallniederschlag auf den Laufflächen der Rollen absetzt. Weiter vermindern sich die Unkosten durch Fortfall des öfteren Auswechselns und Ausbesserns der Rollen und der dadurch verursachten Betriebsstörungen, sowie durch Ersparnisse an Isoliermaterial. Die Verletzung des Niederschlages auf den Drähten durch Funkenbildung wird fast vollständig vermieden, da eine Stromunterbrechung und somit Funkenbildung nur beim Durchlaufen der Bindestellen auftritt. Bei diesen ist aber eine Brandstelle ohne Bedeutung, da diese Stellen sowieso nicht verarbeitet werden können. Eine Beschädigung der Blendscheiben b ist durch ihre Form ausgeschlossen. Ebenso kann der Draht r nicht hängenbleiben und reißen.

Ein weiterer großer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß bei Anwendung der beschriebenen Stromabnehmerrollen und bei der bisher gebräuchlichen Badspannung bedeutend höhere Stromdichten zugelassen werden können, als dies bisher möglich war, so daß bei gleichhoher Metallaufgabe wesentlich höhere Durchgangsgeschwindigkeiten oder, unter Beibehaltung der bisher gebräuchlichen Durchgangsgeschwindigkeiten, bedeutend höhere Metallaufgaben erzielt werden. Dementsprechend kann man auch bei gleicher Produktion die erforderliche Länge der Anlage wesentlich herabsetzen.

Die Patentansprüche lauten:

1. Stromabnehmerrolle zum Galvanisieren von durchlaufenden Drähten, Bändern o. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß eine Rolle, deren Umfangfläche nur wenig breiter ist als der Querschnitt des Plattierungsgutes, beiderseits mit Blendscheiben verkleidet ist, deren Durchmesser wesentlich größer ist als der Durchmesser der Rolle.
2. Stromabnehmer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umfangflächen der beiden Blendscheiben (b) nach innen abgeschrägt sind.
3. Stromabnehmer nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blendscheiben (b) auf der Innenseite mit Haken oder Knaggen (c) versehen sind, welche in der Arbeitsstellung die Speichen der Rollen (a) umfassen, durch Zurückdrehen der Blendscheibe (b) gegenüber der Rolle aber gelöst werden.
4. Stromabnehmer nach den Ansprüchen 1 bis 3, ~~dadurch~~ gekennzeichnet, daß der eine Arm der den Zapfen der Rolle (a) tragenden Gabel (c) geschlitzt und derart drehbar verspannt ist, daß er nach Lösung der Verspannung seitwärts ausgeschwenkt werden kann und alsbald ein Abziehen der Rolle von ihrem Zapfen gestattet.

Die patentierten Hilfsstromrollensysteme mit Blendscheiben werden mit bestem Erfolg seit Jahren in tausenden von Exemplaren an einer großen Anzahl Anlagen angewendet, die im In- und Ausland (Schweiz, Ungarn, Bulgarien, Rumänien, Rußland, Finnland, Japan, Kanada usw.) laufen. Sie haben gegenüber den ruhenden oder gleitenden Kontakten den großen Vorteil, daß das Anwachsen des nutzlos niedergeschlagenen Metalls in überhaupt erreichbar geringster Menge und in glatter Form erfolgt, während bei ruhenden oder gleitenden Kontakten rauhe und spießige Niederschläge entstehen und sich Metallteilchen absondern, die mit in den Niederschlag einwachsen und diesen verschlechtern.

Haben die Drähte das Plattierbad über das letzte Stromrollensystem verlassen, auf welchem sie durch eine Brause mit stets frischem Wasser gespült werden, so passieren sie unter Leitrollen- oder Leitwalzensystemen einen Heißwasserspülbottich, dem dauernd frisches Wasser zuzuführen ist. Drähte von mittlerem und größerem Durchmesser bei normalen Durchgangsgeschwindigkeiten nehmen darin so viel Wärme auf, daß das anhaftende Spülwasser bis zum Auflaufen auf die Durchzugshaspeln verdunstet, die Drähte also dann vollkommen trocken sind. Drähte von geringerem Durchmesser müssen zur vollkommenen Austrocknung noch einen Trockenkasten mit Zirkulationsheizung passieren, ehe das Auflaufen auf die Durchzugshaspeln vor sich gehen kann. Die Trockenvorrichtung ist ferner für Drähte von mittlerem und größerem Durchmesser erforderlich, sofern hohe Durchgangsgeschwindigkeiten angewendet werden.

Die Durchzugsscheiben der Haspelwerke, welche die Drähte von den Abwickelhaspeln durch sämtliche Reinigungs-, Plattier- und Spülgefäße ziehen, werden für die schwachen Drähte von etwa 0,2–1,6 mm Durchmesser senkrecht angeordnet, während für die Drähte von größerem Durchmesser die waagerechte Lagerung bevorzugt wird. Schollscheiben haben sich allgemein eingeführt, ebenso direkter Antrieb der Haspelwerke durch Elektromotoren mit stufenlosen Übersetzungsvorgelegen.

4. Elektrolyte.

Nach den früher entwickelten Grundsätzen über die Wahl der Badlösungen ist ohne weiteres klar, daß für die Elektrolytplattierung von Drähten, die unter Anwendung möglichst hoher Stromdichten durchzuführen ist, metallreiche Badlösungen zur Anwendung kommen müssen, damit immer eine mit Metallionen gesättigte Lösung in unmittelbarer Nähe der Kathodenfläche vorhanden ist. Es geht weiter aus dem früher Gesagten hervor, daß die Badlösungen, um die Anwendung hoher Stromdichten zu erreichen, anzuwärmen sind, gegebenenfalls bis auf 80–90°. Die Elektrolyte müssen dabei die Abscheidung von schwammfreiem, duktilem Metall zulassen. Bei Verwendung neutraler oder schwachsaurer, einfach zusammengesetzter, aber sehr metallreicher Badlösungen, z. B. saurer Zink- oder Zinnbäder und erwärmter Schnellnickelbäder, kann man hohe Stromdichten anwenden, weshalb man solche Badlösungen im allgemeinen für die Durchzugsbäder wählt. Muß man zu Badlösungen mit Salzen greifen, in denen sich das Metall als komplexes Anion befindet, so ist der Elektrolyt so zu wählen, daß er die notwendige Temperatur verträgt, welche die Diffusion und die Nachbildungsgeschwindigkeit freier Ionen aus diesen Komplexen begünstigt. Für Vermessingung, Versilberung, Vergoldung usw. ist man nun leider auf die cyanidischen oder alkalischen Badlösungen angewiesen. Elektrolyte mit freiem Alkali unterliegen bei höherer Temperatur einer baldigen Zersetzung, indem sich aus dem Alkali in Berührung mit Luft Carbonate bilden, wogegen die Cyanide sich bei hoher Temperatur zersetzen und deshalb fortgesetzt ergänzt werden müssen. Für Edelmetallniederschläge, wie Gold und Silber, spielen die dafür aufzuwendenden Kosten keine entscheidende Rolle, da das Endprodukt diese Spesen verträgt. Da aber auch bei diesen Badlösungen für die Anwendung hoher Stromdichten und Erreichung einer guten Stromausbeute eine hohe Metallkonzentration erforderlich ist, müssen als Leitsalze solche gewählt werden, die ein glattes Inlösengehen der Anoden ermöglichen. Es ist ferner dahin zu wirken, die Wiedergewinnung der mit den Drähten aus der Badlösung entfernten Elektrolytmenge möglichst restlos zu erreichen. Zu diesem Zweck stattet man die Badbehälter an der Austrittsstelle der Drähte mit Abstreifern aus, sammelt die von den Stromrollen abtropfende Badflüssigkeit in einem Auffanggefäß und verwendet das erste

Spülwasser zur Ergänzung der Badflüssigkeit und zum Ersatz des verdunsteten Lösungswassers.

Die Konzentration der Badlösungen für die Plattierung von Drähten in schwach-sauren Elektrolyten variiert je nach Plattierungsart, Niederschlagsstärke und angewendeter Stromdichte zwischen 30 und 40° Bé bei Anwendung von Temperaturen, die zwischen 30 und 80° liegen.

Die Badzusammensetzung muß den Ansprüchen hinsichtlich verlangter Produktion, Metallaufgabe, Glätte und Zähigkeit des Niederschlages, Glanzbildung usw. angepaßt werden. Dabei ist auch zu beachten, daß die Verluste durch die mit den Drähten entfernte Badflüssigkeit so gering als erreichbar ausfallen. Es hat deshalb keinen Wert, die Zusammensetzung für die Erzielung geringer Metallaufgaben in derselben Konzentration zu wählen, die für hohe Metallaufgaben erforderlich ist. Niederschläge auf Drähten, die einer scharfen Weiterverarbeitung oder einem Nachziehen unterworfen werden, sind unbedingt in Badlösungen zu erzeugen, welche möglichst zähe und festhaftende Überzüge liefern. Das Gefüge des Niederschlages muß äußerst feinkristallin und unbedingt frei von pulverigen oder schwammförmigen Metallteilchen sein.

5. Glänzende Überzüge.

In den Kapiteln über Vernicklung, Vermessingung, Verzinkung, Versilberung usw. finden sich Hinweise auf Badzusammensetzungen, mit welchen glänzende Niederschläge erzielt werden können. Zu beachten ist, daß die Umstände, die in ruhenden Bädern zur Glanzbildung elektrolytischer Niederschläge beitragen, durch die erhöhte Konzentration und Erwärmung der Elektrolyte (auch schon ohne Zusätze von Kolloiden, welche in erster Linie die feinsten Kristallite veranlassen, somit den Niederschlägen den größtmöglichen Glanz verleihen) bei Anwendung hoher Stromdichten eine Glättung der Oberfläche und Glanzbildung bewirken. Es gibt heute Badzusammensetzungen für die Galvanisierung von Drähten, die durch richtige Kombination von Stromdichte, ~~Durchgangsgeschwindigkeit~~, Badtemperatur, Größe und Beschaffenheit der Anoden glänzend aus dem Bad kommende Überzüge erzielen lassen, die keinerlei Nachbehandlung erfordern. Glanzbildende Zusätze zu Silberbädern, wie Cyanzinkkalium, Cyancadmiumkalium, Cyannickelkalium und dergleichen mehr, die gleichzeitig eine Härtung der Niederschläge verursachen, sind nicht zulässig, wenn die Drähte mit diesen Niederschlägen einer starken Beanspruchung durch Zieh- oder andere Werkzeuge unterworfen werden.

6. Stromverhältnisse und Betriebsführung.

Um Drahtgalvanisierungsanlagen unter den günstigsten Bedingungen für die Metallabscheidung und Wirtschaftlichkeit zu projektieren und zu bauen, sind jeweils verschiedene Durchrechnungen vorzunehmen. Von der gewünschten Produktion in den verlangten Drahtstärken ausgehend, sind die zulässigen Stromdichten mit Berücksichtigung der Belastbarkeit der Drähte und der zur Verfügung stehenden Raumlänge zu ermitteln und danach die Drahtzahl zu bestimmen. Die Stromverhältnisse sind so zu wählen, daß eine möglichst gleichmäßige Belastung der Stromquelle resultiert, die praktisch für diejenigen Drahtstärken zu dimensionieren ist, deren Galvanisierung am meisten in Betracht kommt. Zu beachten ist auch, daß die Durchgangsgeschwindigkeiten, vor allen Dingen für hohe Metallaufgaben, nicht zu gering werden, da dann die Anwendbarkeit hoher Stromdichten nicht gegeben ist und der Niederschlag nicht glänzend abgeschieden wird. Es kann in vielen

Fällen zweckmäßig sein, Anlagen für geringe Drahtzahl, aber hohe Durchgangsgeschwindigkeiten zu errichten, sofern es die Drahtstärken und der zur Verfügung stehende Raum zulassen. Andernteils ist aber auch wieder zu prüfen, ob für die hohen Durchgangsgeschwindigkeiten die gute Reinigung der Drähte zu erreichen ist. Es lassen sich also keine feststehenden Normen aufstellen, weder für die verschiedenen Galvanisierungsarten noch für die Ausbildung und Dimensionierung der Plattierungsanlagen selbst und die anzuwendenden Stromverhältnisse, zumal auch die Beschaffenheit des Drahtmaterials selbst eine Rolle spielt. Es ist daher das Zweckmäßigste, sich mit einer auf diesem Spezialgebiet leistungsfähigen Firma oder einem Fachmann, der über entsprechende Erfahrungen verfügt, in Verbindung zu setzen, ehe unnütze Kosten für eigene Versuche entstehen. Möglicherweise wird man auch erst wünschen, Versuche mit anzulieferndem Material vorzunehmen, um dasselbe hinsichtlich Vorbereitung, Reinigung und Verarbeitungsfähigkeit kennen zu lernen, besonders dann, wenn es sich um die Erfüllung besonderer Anforderungen, die an die plattierten Drähte gestellt werden, handelt.

Die Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig, können das Verdienst für sich in Anspruch nehmen, durch die Lieferung einer sehr großen Anzahl von Drahtgalvanisierungsanlagen für die verschiedenen Plattierungsarten die günstigsten Arbeitsbedingungen und Ausführungsarten ermittelt zu haben. Sie empfehlen die Anlagen wegen Anwendung der günstigsten Strom- und Kontaktverhältnisse, Betriebsbedingungen und Erzielung geringster Anschaffungskosten in Anlehnung an die Fabrikationsverhältnisse auf den Drahtwerken zu unterteilen in solche für

Drähte von	0,2–0,5 mm Ø,
„	„ 0,5–1,6 mm Ø,
„	„ 1,8–3,1 mm Ø,
„	„ 3,4–5,0 mm Ø und darüber.

Für die Bewältigung geringerer Produktionen bei Berücksichtigung normaler Auflagen ist auch eine Unterteilung zulässig in solche für

Drähte von	0,2–0,9 mm Ø und
„	„ 1,0–5,0 mm Ø.

Die Durchgangsgeschwindigkeiten können für die schwachen Drähte bis zu 60 m/min und darüber gewählt werden und sinken normalerweise für die Drähte von mittlerem Durchmesser auf 6–24 m/min und für die starken Durchmesser auf 3–6 m/min.

Da beim Plattieren von Drähten, ganz gleich nach welchem System die Galvanisierungsanlage ausgebildet ist, mit bedeutend größeren Anodenflächen gegenüber verhältnismäßig kleinen Kathodenflächen gearbeitet wird, außerdem geringe Elektrodenentfernungen vorhanden sind, so ergeben sich trotz Anwendung hoher Stromdichten niedrige Badspannungen. Es genügen als Stromquellen für fast alle Galvanisierungsarbeiten Niederspannungs-Dynamomaschinen (meist direkt gekuppelt mit Elektromotoren) oder Gleichrichter von 6 V Spannung. Lediglich für Vergoldungsanlagen, für die nur schwache Kupferdrähte in Betracht kommen, sind die Stromquellen mit 10–15 V Spannung zu wählen, während für die Versilberung von Kupferdrähten von 0,8–1,2 mm Durchmesser mit Stromquellen von 4 V Spannung auszukommen ist.

7. Metallaufgaben.

Für dekorative Überzüge werden für die Vergoldung 1 bis höchstens 5 g pro Kilogramm Draht verlangt. Für die Versilberung von Kupferdrähten von 0,8 bis

1,2 mm Durchmesser, die nach der Versilberung meist bis auf 0,2 mm Durchmesser und darunter herabgezogen werden, ohne daß sich der Niederschlag ablösen oder sich silberfreie Stellen zeigen dürfen, kommen 3–50 g/kg in Betracht. Die angewendeten Stromdichten variieren dabei je nach der Badzusammensetzung und Durchgangsgeschwindigkeit zwischen 3 und 20 A/dm².

Eisen- und Stahldrähte erhalten im allgemeinen Messing- und Kupferauflagen von nur 5–15 g/m². Als Nickelauflagen kommen solche von gleicher Höhe in Betracht, wenn nicht die vernickelten Drähte von größerem Durchmesser auf geringere Durchmesser herabgezogen werden. Die Höhe einer Chromauflage, die auf vernickelte und blank gezogene Eisen- oder Stahldrähte aufgebracht wird, beträgt meist nur etwa 1 g/m² Fläche, sofern der Chromüberzug nur dekorative Wirkung auszuüben braucht. Die Stärke der Cadmium- und Zinküberzüge richtet sich ganz nach den Ansprüchen, die an den Rostschutz gestellt werden, wobei zu beachten ist, daß vercadmete Drähte meist nur in geschlossenen Räumen zur Verwendung gelangen, verzinkte Drähte aber im Freien den schärfsten Witterungseinflüssen auf lange Jahre hinaus widerstehen sollen. Für Cadmium kommt daher im allgemeinen nur eine Auflage von 10–30 g/m² in Betracht, während für Zink die Auflagen zwischen 20 und 300 g/m² variieren und für besondere Anforderungen auch Zinkauflagen von 360–720 g/m² verlangt werden.

B. Verzinkung von Drähten.

1. Vorteile der elektrolytischen Drahtverzinkung.

Auf Grund der gewonnenen Erkenntnis, daß sich gerade für die elektrolytische Verzinkung von Drähten die günstigsten Abscheidungsbedingungen ergeben, haben die Langbein-Pfhanhauser Werke A.-G., Leipzig, in systematischer Arbeit und durch umfangreiche Versuche die bestgeeigneten Reinigungsmethoden, Elektrolytzusammensetzungen und Apparaturen entwickelt und dadurch wohl den größten Teil dazu beigetragen, daß sich das elektrolytische Verzinkungsverfahren für Drähte in großem Maße in die Praxis eingeführt hat. So sind im Laufe von vier Jahrzehnten über 80 Anlagen für 2–52 Drähte nach dem In- und Ausland zur Ablieferung gekommen oder nach gelieferten Plänen errichtet worden. Die Anlagen arbeiten mit Niederspannungs-Dynamomaschinen mit einer Gesamtleistung von über 350 000 A und verzinken geglühte und hartblanke Eisendrähte und Stahldrähte in einer Menge von etwa 600 000 kg in den Stärken von 0,2–7,5 mm Durchmesser bei 24stündiger Arbeitszeit und Aufbringung von Zinkauflagen in Höhe von 15–720 g/m².

Nachstehende Gegenüberstellungen geben die Erklärung für die erfolgreiche Einführung der elektrolytischen Drahtverzinkungsmethode in Konkurrenz zu dem älteren Feuerverzinkungsverfahren für Drähte:

Elektrolytisch:

1. Reine Zinküberzüge, weil selbst bei unreinem Ausgangsprodukt nur reines Zink niedergeschlagen wird. Unreinheiten bleiben in Lösung oder sinken als Schlamm zu Boden und werden durch zeitweises Filtrieren entfernt.

Feuerflüssig:

1. Unreines oder legiertes Zink (auch bei Verwendung des Crapo-Prozesses), weil als Ausgangsprodukt meist Hüttenroh-zink mit Beimengungen von Blei, Eisen, Antimon, Zinn, Cadmium, Aluminium usw. dient. Diese Legierung wird ständig durch Anreicherung mit Eisen (von den Wänden der Schmelzpfannen und den durchlaufenden Drähten selbst) verunreinigt, selbst wenn das gebildete Hartzink öfters ausgeschöpft wird. Auch bei Einschmelzen von reinem Elektrolytzink findet immer wieder Anreicherung mit Eisen statt.

Elektrolytisch:

2. Korrosionsbeständige Zinkauflagen. Zahlreiche Untersuchungen durch Forscher wie CH. F. BURGESS, O. KRÖHNKE, HEYN und BAUER, E. PFANN usw., unter Verwendung aller möglichen Prüfverfahren, beweisen, daß reines Zink den besten Rostschutz darstellt und sich beim elektrolytischen Verfahren eine Zinkeisenlegierung überhaupt nicht bilden kann. Zur Erzielung eines gleich hohen Rostschutzes genügt also eine wesentlich geringere Zinkauflage.

3. Gleichmäßige Zinküberzüge, in bezug auf mechanische und chemische Beschaffenheit. Jeder Draht erhält die vorbestimmte Zinkmenge gleichmäßig verteilt durch einfache Stromregulierung. Das niedergeschlagene Zink ist raffiniert und somit von gleichmäßiger und reiner Beschaffenheit.

4. Gut festhaftende und zähe Zinkauflagen. Bei sachgemäßer Reinigung und Vorbereitung der Drähte haftet das Zink ohne Bildung irgendeiner Zwischenschicht außerordentlich gut auf der leicht angerauhten Oberfläche. Reines Zink ist am zähesten und biegsamsten; daher Garantie für Einhaltung der schärfsten Bedingungen bei stärkster Zinkauflage (Südafrika-Bedingungen).

5. Glatte, helle und glänzende, sehr gut verarbeitungsfähige Zinküberzüge. Die verzinkten Drähte sind genau so glatt wie der gezogene Draht selbst. Ausgezeichnete Weiterverarbeitung zu Stacheldraht, Geflecht, Seilen usw. bei geringer Abnutzung der Verarbeitungsmaschinen und wesentlicher Ersparnis an Öl und Werkzeugen. Größerer Korrosionswiderstand, weil die zerstörenden Agenzien der Atmosphäre von der glatten Oberfläche durch den Regen besser abgespült werden. Bei Stacheln oder Geflecht zieht sich der Zinküberzug infolge seiner Zähigkeit teilweise über die Schnittstellen und schützt dieselben.

Feuerflüssig:

2. Stark angreifbare und zersetzbare Zinkschichten, weil die Fremdmetalle und die sich bildenden Zink-Eisenschichten (FeZn_3 bzw. FeZn_7) als negativer Pol von Lokalelementen wirken und somit die Korrosion fördern.

3. Ungleiche Zinküberzüge hinsichtlich Zusammensetzung und Verteilung. Je nach Schmelztemperatur und Gehalt an Eisen und Fremdmetallen ist die Zähflüssigkeit des geschmolzenen Zinks verschieden. Diesen Schwankungen entsprechend verändert sich einerseits die chemische Beschaffenheit, andererseits die Stärke der aufgeschmolzenen Zinküberzüge.

4. Schlecht haftende, spröde Zinküberzüge. Selbst bei gleich guter und sorgfältiger Reinigung und Vorbereitung der Drähte und Einschmelzung von reinem Elektrolytzink ist die sich an den Drähten bildende Zink-Eisenschicht spröde. Die darüber befindliche reinere Zinkschicht wird dadurch mit zum Aufreißen und Abplatzen gezwungen.

5. Rauhe, riefige und bucklige, daher schlecht verarbeitungsfähige Zinküberzüge von ungleicher Stärke. Leichtes Aufreißen und Abplatzen beim Weiterverarbeiten. Starke Beanspruchung der Verarbeitungsmaschinen. Durch Abstreifen mit Wickel oder Schablonen läßt sich wohl der Zinküberzug stark und glänzend abstreifen, aber niemals gleichmäßig, weil die Drähte mit einem gewissen Drall laufen, somit eine Seite immer stärker anliegt und abgestrichen wird als die entgegengesetzte. Auch die durch Abnutzung der Zieheisen verursachten Schwankungen in der Stärke der Drähte bedingen fortgesetzte Schwankungen in der Zinkauflage. Beim Abstreifen wird die verhältnismäßig reinste und daher für den Rostschutz wertvollste Zinkschicht abgestrichen. Es bleibt fast nur die sehr spröde Zink-Eisenlegierungsschicht auf den Drähten, die beim Verarbeitungsprozeß leicht reißt und abplatzt.

Stark verzinkte Drähte mit Sandabstreifung für Telegraphenleitungen oder spezielle

Elektrolytisch:

Feuerflüssig:

Zwecke zeigen auf der Seite, mit welcher sie unten das schmelzflüssige Zinkbad verlassen, starke Buckel und Perlen sowie sehr ungleiche Stärke. Auch wenn die Drähte senkrecht aus der Pfanne geführt werden, bleibt die Ungleichheit und wulstige Oberfläche.

Die Vorteile der elektrolytischen Draht-Verzinkungsanlagen gegenüber Feuer-
verzinkungsanlagen sind:

Elektrolytische Drahtverzinkungsanlagen:

1. Genaue und leichte Reguliermöglichkeit der festgelegten Zinkauflage. Einstellung jeder gewünschten Zinkauflage durch einfache Veränderung der Durchgangsgeschwindigkeit und der Stromstärke.

2. Jederzeitige und sofortige verlustfreie In- und Ausbetriebsetzung durch einfaches Ein- und Abschalten des Durchzugshäspelwerkes und der Maschinenaggregate.

3. Vollkommene Betriebssicherheit, da keine empfindlichen oder starker Abnutzung unterliegenden Teile oder Maschinen vorhanden.

4. Biege-, Zug- und Torsionsfestigkeit bei Qualitäts-Stahldrähten bleiben vollkommen unverändert, weil der Verzinkungsprozeß auf kaltem Wege vor sich geht.

5. Geringer Zinkverbrauch. Die Drahtverzinkungs-Elektrolyte arbeiten mit sehr hoher Stromausbeute. Der Anodenabfall beträgt nur zirka 10%. Der durch die durchlaufenden Drähte verursachte geringe Elektrolytverlust wird durch Zugabe der in Schwefelsäure aufgelösten Anodenabfälle zusammen mit etwas Salzlösung ersetzt.

Zinkersparnis durch genaue Einhaltung der vorbestimmten und für den jeweiligen Verwendungszweck ausreichenden Zinkauflage.

6. Niedrige Gestehungskosten für normale Zinkauflagen, besonders wenn billige elektrische Kraft vorhanden ist. Für hohe Zinkauflagen keine höheren Gestehungskosten als bei Feuerverzinkung.

Feuerverzinkungsanlagen:

1. Ungenaue und schwierige Reguliermöglichkeit und Einstellung einer Zinkauflage bestimmter Höhe, weil die Zinkauflage nicht nur von der Durchgangsgeschwindigkeit, sondern auch von der Schmelztemperatur, Beimengung von Fremdmetallen, Gehalt an Hartzink usw. beeinflusst wird.

2. Längere Anheizperiode mit hohem Brennmaterialverbrauch und Bildung von Hartzink, öfteres Durchbrennen der Schmelzpfannen. Unnützer Aufwand an Brennmaterial und hoher Zinkabbrand bei Betriebspausen. Besonderer Nachteil für Länder ohne Kohlevorkommen.

3. Produktionsausfall durch öfteres, meist zu ungeeigneter Zeit erfolgendes Durchbrennen der Schmelzpfannen mit hohem Zinkverlust.

4. Festigkeitseigenschaften werden schädlich beeinflusst durch die Wärmeeinwirkung des schmelzflüssigen Zinkbades und Bildung einer Zink-Eisen-Zwischenschicht.

5. Hoher Zinkverbrauch, bedingt durch die unvermeidbare Bildung von Hartzink und Zinkasche. Bei Unverkäuflichkeit von Hartzink und Zinkasche starke Verluste.

Zinkvergeudung durch nicht vermeidbare, häufig unnötig hohe Zinkauflagen.

6. Höhere Gestehungskosten, besonders, wenn reines Zink eingeschmolzen und ständig zugegeben wird, und bei hohem Zinkpreis.

Elektrolytische Drahtverzinkungsanlagen:

Feuerverzinkungsanlagen:

7. Hygienischer Betrieb für die Bedienungsmannschaft. Keine gesundheitsschädlichen Dünste und Dämpfe, daher von Gewerbeinspektionen empfohlen.

7. Belästigung der Arbeiter durch die gesundheitsschädlichen Zink- und Salmiakdämpfe.

Das Forschungsinstitut für Fördertechnik und Baumaschinen an der Technischen Hochschule Stuttgart führte Vergleichsversuche mit blanken, feuerverzinkten und galvanisch verzinkten Drähten und den daraus geschlagenen Seilen durch und stellte folgendes fest:

„Der Seildraht (Stahldraht von 1 mm $\varnothing$, Drahtfestigkeit 180 kg/mm²) wurde in einem Herstellungsgang aus einem und demselben Knüppel hergestellt. Die Stahleigenschaften der zur Untersuchung gelangten blanken und verzinkten Drähte waren also genau dieselben. Der Prüfung wurde somit eine Drahtader unterworfen, die in drei Abschnitte unterteilt wurde, und zwar in einen blanken Teil, in einen Teil für die Feuerverzinkung und einen Teil für die galvanische Verzinkung. Der feuerverzinkte Draht hatte nach unseren Feststellungen eine Zinkauflage von 144 g/m², der galvanisch verzinkte Draht von 158 g/m². Vorgesehen war zunächst eine Zinkauflage von 180 g/m². Nach Mitteilung des Drahtwerkes, welches den Draht feuerverzinkte, fand sich jedoch beim fertiggestellten feuerverzinkten Draht nur eine Zinkauflage von 150 g/m², worauf als neuer Sollwert für die galvanische Verzinkung ebenfalls dieser Wert von 150 g/m² zugrunde gelegt werden sollte. Die diesseitige Nachprüfung der bei uns eingegangenen Drähte ergab die obigen Werte für die Zinkauflage. Hieraus geht hervor, daß auf dem Wege der galvanischen Verzinkung die jeweils vom Standpunkt des Korrosionsschutzes aus erforderliche Zinkauflage (g/m²) in engen Grenzen hergestellt werden kann, während bei der Feuerverzinkung die Zinkauflage gegenüber dem Sollwert stark schwankt, was zu einer Vergeudung von Zink führt (im vorliegenden Fall beim feuerverzinkten Draht ursprünglicher Sollwert 180 g/m², Istwert 150 bzw. 144 g/m², beim galvanisch verzinkten Draht Sollwert 150 g/m², Istwert 158 g/m²).

Die blanken, feuerverzinkten und galvanisch verzinkten Drähte wurden im unverseilten und verseilten Zustand geprüft. Die Prüfung erstreckte sich

I. bei Drähten

- a) auf den Wendelversuch,
- b) auf die Untersuchung der Gleichmäßigkeit der Zinkauflage,
- c) auf den Hin- und Herbiegeversuch,
- d) auf den Verwindeversuch,
- e) auf den Zerreißversuch,
- f) auf den Dauerbiegeversuch;

II. bei Seilen auf Dauerbiegeversuche.

Die Untersuchung des unverseilten Einzeldrahtes ergab:

Ia. Wendelversuch. Bei Wickelversuchen um einen Draht von gleichem Durchmesser (Wendel) platzte beim feuerverzinkten Draht die Zinkschicht auf, während beim galvanisch verzinkten Draht die Zinkschicht glatt und ohne Risse blieb. Die galvanisch erzeugte Zinkschicht haftet fest am Stahldraht, ist glatt und sehr dehnbar.

Ib. Der feuerverzinkte Draht zeigte in einem und demselben Drahtquerschnitt eine kleinste Zinkdicke von 0,005 mm und eine größte Zinkdicke von 0,05 mm, d. h. die Dicke der Zinkschicht beim feuerverzinkten Draht verhält sich über den Drahtumfang hin wie 1 : 10. Der galvanisch verzinkte Draht zeigte in einem und demselben Drahtquerschnitt eine kleinste Zinkdicke von 0,015 mm und eine größte Zinkdicke von 0,021 mm, d. h. die Dicke der Zinkschicht verhält sich beim galvanisch verzinkten Draht über den Drahtumfang hin wie 1 : 1,4 (sie schwankt beim galvanisch verzinkten Draht nur um $\frac{6}{1000}$ mm). Die Feststellung der Dicke der Zinkschicht erfolgte mit Hilfe von Querschleifen senkrecht zur Drahtachse. Die Zinkschicht des galvanisch verzinkten Drahtes ist gleichmäßig, glatt und rein, die Oberfläche des feuerverzinkten Drahtes ist verhältnismäßig rauh. Schliffbilder der Zinkschicht auf der Drahtoberfläche zeigen nach Polieren und Ätzen bei 200facher Vergrößerung, daß die galvanisch hergestellte Zinkschicht feinkörniger ist als die durch Feuerverzinkung hergestellte.

Ic. Beim Hin- und Herbiegeversuch um einen Dorn von 10 mm $\varnothing$ zeigte sich der feuerverzinkte Draht gegenüber dem blanken und gegenüber dem galvanisch verzinkten Draht etwas unterlegen. Der blanke und der galvanisch verzinkte Draht verhielten sich gleich.

Id. Beim Verwindeversuch mit einer Verwindelänge von 100 mm zeigte sich der feuerverzinkte Draht gegenüber dem blanken und gegenüber dem galvanisch verzinkten Draht erheblich unterlegen, während sich der blanke und der galvanisch verzinkte Draht gleich verhielten.

Ie. Beim Zerreißversuch verhielten sich die blanken, feuerverzinkten und galvanisch verzinkten Drähte praktisch gleich.

If. Beim Dauerbiegeversuch über einen Scheibendurchmesser von 200 mm und einer spezifischen Drahtbelastung auf Zug von 20 kg/mm² zeigte sich der feuerverzinkte Draht gegenüber dem blanken Draht an Lebensdauer erheblich unterlegen, während sich der galvanisch verzinkte Draht gegenüber dem blanken Draht erheblich überlegen erwies.

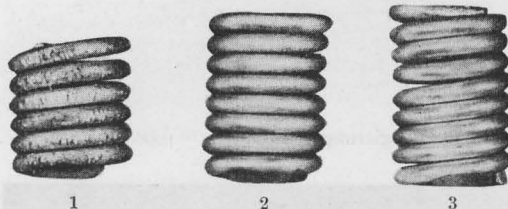


Abb. 477. Nat. Gr.

II. Die Dauerbiegeversuche mit Seilen aus blanken, feuerverzinkten und galvanisch verzinkten Drähten (Seildurchmesser 16 mm, Drahtzahl $6 \times 19 = 114$, Seilaufbau gemäß DIN 655, Reihe A, Kreuzschlag) bei einem Scheibendurchmesser von 400 mm und einer spezifischen Seilbelastung auf Zug von 30 kg/mm² ergaben für die Seile aus verzinkten Drähten (sowohl bei den feuerverzinkten als auch bei den galvanisch verzinkten) eine erheblich höhere Lebensdauer als bei dem Seil aus blanken Drähten. Die Lebensdauer des Seiles aus galvanisch verzinkten Drähten liegt etwas unter der Lebensdauer des Seiles aus feuerverzinkten Drähten.

Zusammenfassung.

Diese Versuchsergebnisse zeigen eine Überlegenheit des galvanisch verzinkten Drahtes im Vergleich zum feuerverzinkten Draht bei unverseilten Drähten. Im verseilten Zustand ist eine Überlegenheit des galvanisch verzinkten Drahtes gegenüber dem feuerverzinkten Draht bei der vorliegenden Versuchsreihe nicht festzustellen.

Wichtig ist die Feststellung, daß Seile aus verzinkten Drähten (sowohl feuerverzinkte als auch galvanisch verzinkte) beim Dauerbiegeversuch eine größere Lebensdauer aufweisen als Seile aus blanken Drähten, wohl eine Folge der Schmierwirkung der Zinkschicht.

Die galvanische Verzinkung besitzt im Vergleich zur Feuerverzinkung den Vorzug, daß sie die Herstellung einer gleichmäßig dicken Zinkschicht ermöglicht.

Auch im Hinblick auf die Sparstoffwirtschaft ist die galvanische Verzinkung der Feuerverzinkung vorzuziehen, weil die vom Standpunkt des Korrosionsschutzes aus erforderliche Zinkauflage (g/m²) in engen Grenzen genau und gleichmäßig hergestellt werden kann, während beim feuerverzinkten Draht die Zinkauflage ungleichmäßig wird und gegenüber dem Sollwert stark schwankt (auch in einem und demselben Drahtseil), was zu einer Vergeudung von Zink führt.

Wenn von der galvanischen Verzinkung von Drähten behauptet wird, man hätte früher schlechte Erfahrungen mit ihr gemacht, weshalb die Drähte durchweg feuerverzinkt würden, so beweisen unsere Versuche, daß das Vorurteil gegen die galvanische Verzinkung nicht berechtigt ist, daß im Gegenteil die galvanische Verzinkung im Vergleich mit der Feuerverzinkung keine Nachteile, sondern nur Vorteile bietet.

Auch die von einem großen überseeischen Drahtwerk stammenden Schliffbilder bringen den Beweis der Überlegenheit elektrolytisch verzinkter Drähte hinsichtlich Reinheit der Zinküberzüge, guten Festhaftens und großer Zähigkeit. Um mit Sicherheit die Vorschrift zu erfüllen, daß die verzinkten Drähte 4 Eintauchungen von je 1 Minute in die konzentrierte Kupfersulfatlösung aushalten müssen, wurde bei dem feuerverzinkten Draht Nr. 1 (Abb. 477) eine Zinkschicht

von $0,063 \text{ mm} = 445 \text{ g/m}^2$ aufgebracht, während zur Erfüllung der gleichen Bedingung bei dem elektrolytisch verzinkten Draht Nr. 2 die Zinkauflage nur $0,038 \text{ mm}$, d. h. etwa 270 g/m^2 zu betragen brauchte. Nr. 3 ist ein nach dem Bethanizing-

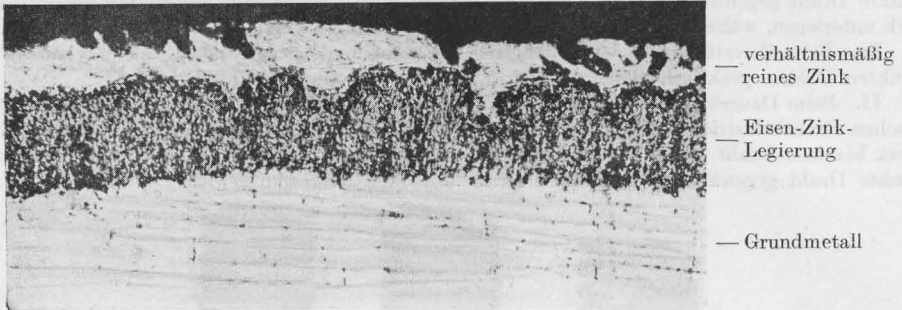


Abb. 478. Legierung + Reinzink = $0,063 \text{ mm}$. $500\times$.

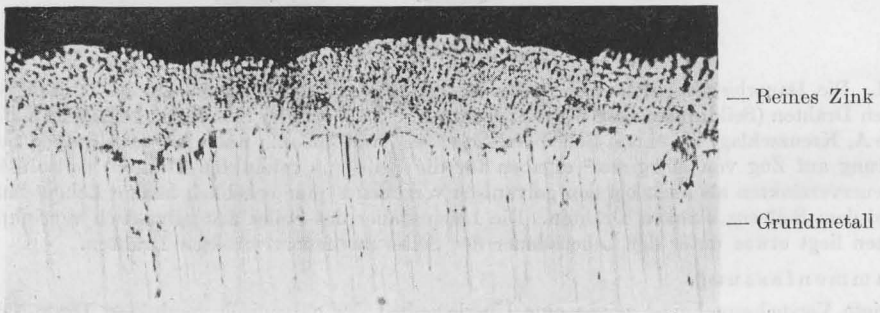


Abb. 479. Zinkschicht $0,038 \text{ mm}$. $500\times$.

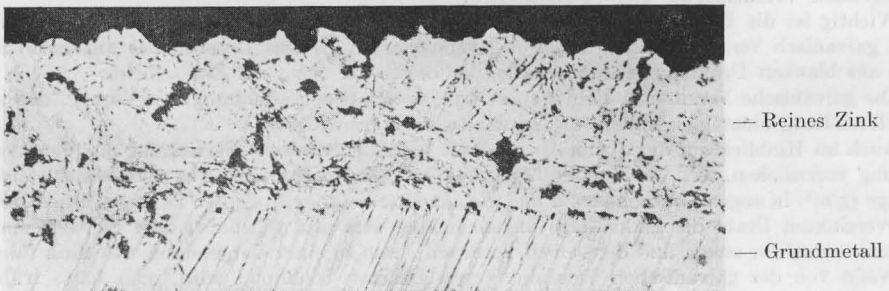


Abb. 480. Zinkschicht $0,071 \text{ mm}$. $500\times$.

Verfahren elektrolytisch verzinkter Draht. In allen Fällen kam ein Telegraphendraht von $2,76 \text{ mm}$ Durchmesser zur Verzinkung.

Die Abb. 478 bis 480 bringen Schliffbilder der drei Drahtmuster.

2. Anlage und Elektrolyt.

Die Ausbildung der elektrolytischen Drahtverzinkungsanlagen ist im allgemeinen bereits vorher beschrieben worden. Es soll deshalb hier nur noch kurz darauf hin-

gewiesen werden, daß die in der allgemeinen Beschreibung genannten Patente sich für die Verzinkung als äußerst wertvoll erwiesen haben.

Spezialelektrolyte gestatten die Anwendung von Stromdichten bis zu 150 A/dm^2 und liefern dabei Niederschläge von größter Zähigkeit und glänzendem Aussehen ohne Zugabe von Glanzmitteln.

Zur Reinigung des Elektrolyten von Anodenteilen, die sich in der nur schwach sauren Badflüssigkeit nicht vollständig auflösen, ist, vor allem bei Anlagen mit großem Badinhalt und hohem Anodenverbrauch, die Anwendung einer Filtereinrichtung empfehlenswert, die möglichst neben der Anlage aufgestellt wird. In

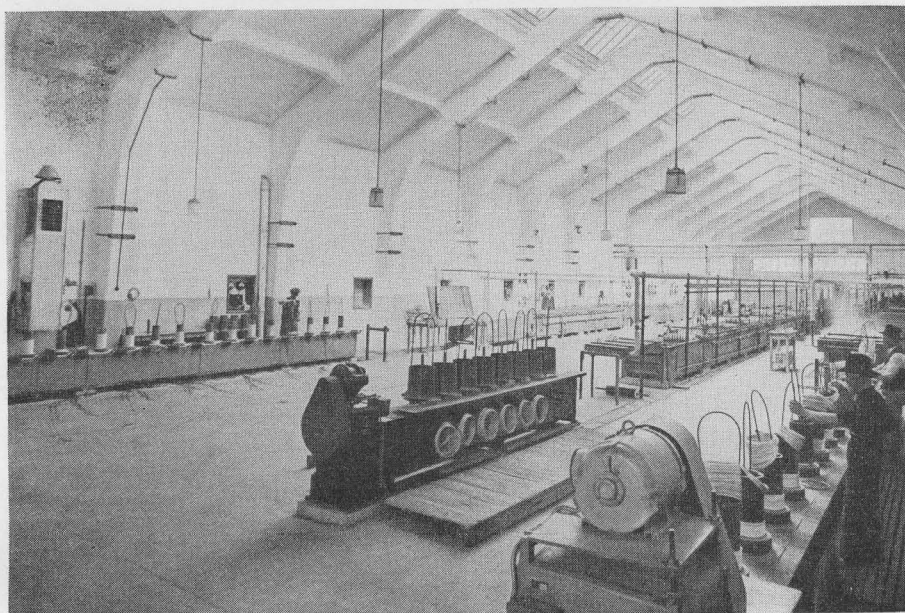


Abb. 481.

dieser Einrichtung, die mit mehreren Bottichen zum Klären und Filtern der Badlösung ausgestattet wird, werden die Anodenreste mit verdünnter Schwefelsäure zu einer Zinksulfatlösung gelöst, die dem Elektrolyten unter Beimischung von Leitsalzen hinzugefügt wird, um den Verlust der den Drähten anhaftenden Badflüssigkeit zu ersetzen.

3. Anlagebeispiele.

Abb. 481 zeigt:

eine Anlage für 16 Drähte von 0,2–0,5 mm Ø,
„ „ „ 16 „ „ 0,6–1,2 mm Ø,
„ „ „ 8 „ „ 1,0–2,0 mm Ø

und bei Abb. 482

eine Anlage für 12 Drähte von 1,0–3,1 mm Ø,
„ „ „ 8 „ „ 2,0–7,5 mm Ø,
„ „ „ 14 „ „ 1,6–4,2 mm Ø.

Diese Anlagen sind im Laufe von etwa 15 Jahren in dem Drahtwerk der Industria Sarmei S.A., welches an den Erdgasquellen in Campia Turzii,

Rumänien errichtet ist, zur Aufstellung gekommen. Verzinkt werden darin geglühte und hartblanke Eisendrähte und hochwertige Stahldrähte für alle Verwendungszwecke unter Aufbringung einer Zinkauflage von etwa $20\text{--}300\text{ g/m}^2$, die den höchsten Anforderungen entsprechen, welche die Behörden stellen. Sämtliche Anlagen sind mit den Reinigungsbädern nach DRP. 572 453 ausgestattet. Der Maschinenraum für die Aufstellung der Maschinenaggregate, welche den Strom für die Reinigungsbäder und die Zinkbäder liefern, sowie auch die Filteranlage und die Einrichtung zum Auflösen von Salzen und Anodenresten befinden sich in einem besonderen Raum zwischen den beiden Verzinkungshallen.

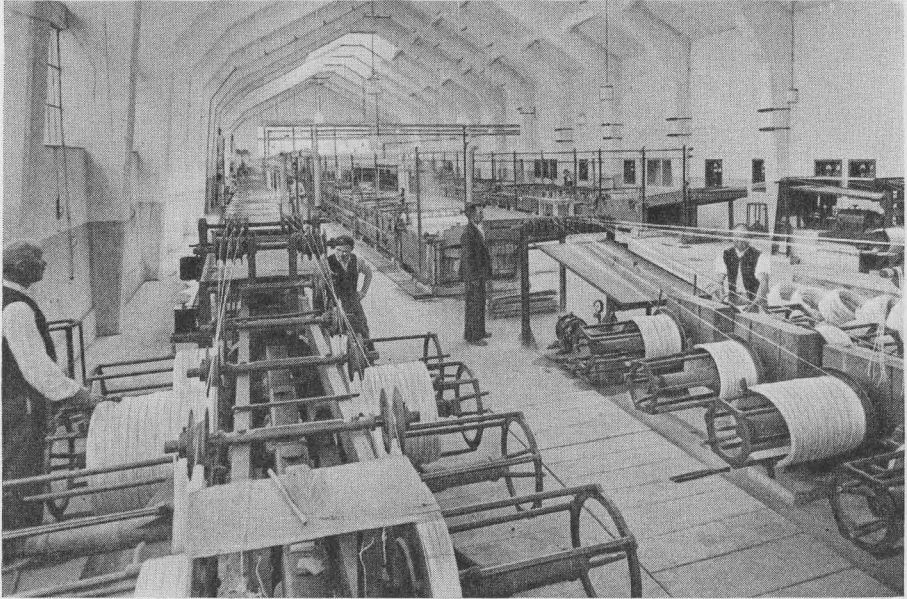


Abb. 482.

4. „Bethanieren“.

In USA. und neuerdings auch in England wird auf einigen Drahtwerken der TANTON-Prozeß¹⁾ für die elektrolytische Verzinkung von geglühten Drähten (für die Verzinkung von Stahldrähten eignet er sich nicht, da das ihm vorgeschaltete Reinigungsverfahren mit schmelzflüssiger Elektrolyse arbeitet, welches die Festigkeitseigenschaften der Stahldrähte verändert) angewendet. Dieser Prozeß geht vom gerösteten Zinkerz aus, verbindet also die Herstellung des für die elektrolytische Verzinkung erforderlichen Elektrolyten mit dem Verzinkungsprozeß selbst, also dem Niederschlagsprozeß. Da sich nun aber dabei dauernd das Verhältnis von Zink zu freier Schwefelsäure ändert, wird die Stromausbeute und somit auch die Gleichmäßigkeit der Zinkauflage beeinflusst. Die Erzielung glatter Niederschläge durch das sogenannte „Bethanieren“ ist ausgeschlossen, weshalb die nach diesem Prozeß verzinkten Drähte poliert oder nachgezogen werden müssen. Die Niederschläge zeigen dann aber immer noch Vertiefungen bzw. Poren. Der Vorteil des Arbeitens vom Erz direkt zum Elektrolyten unter Ausschaltung des Kristallisations-

¹⁾ U. C. TANTON: DRP. 322 689 vom 19. 3. 1912; DRP. 466 279 vom 5. 5. 1927; DRP. 636 489 vom 14. 7. 1934.

prozesses für Zinkvitriol und Anwendung unlöslicher, mit etwas Silber legierter Bleianoden gegenüber dem Arbeiten mit löslichen Anoden wird aufgewogen durch die umfangreiche Überwachung, welche der kombinierte Raffinations- und Niederschlagsprozeß bedingt, und durch die Nachbehandlung, welche die verzinkten Drähte erhalten müssen.

5. Untersuchungsmethoden zur Feststellung der Güte der Verzinkung von Drähten.

An dieser Stelle eine Zusammenstellung aller Arbeiten zu geben, die sich mit der Bestimmung der Eigenschaften der auf feuerflüssigem und elektrolytischem Wege aufgetragenen Zinküberzüge und mit den Vorteilen der einen oder anderen Arbeitsweise befassen, würde zu weit führen. Es können hier aus der großen Zahl der entwickelten Prüfverfahren nur diejenigen herausgegriffen werden, die sich allgemein für den praktischen Gebrauch eingeführt und bewährt haben.

a) **Bestimmung der Reinheit der Zinküberzüge.** Die Reinheit der auf elektrolytischem Wege erzeugten Zinküberzüge wurde von CH. F. BURGESS, W. GUERTLER, E. PFANN, O. KRÖHNKE und O. BAUER untersucht und auch die Tatsache bestätigt, daß reines Zink den besten Rostschutz darstellt. Um sich davon zu überzeugen, ob ein Gegenstand feuerverzinkt ist, der Überzug also legiertes Zink enthält, oder ob er auf elektrolytischem Wege verzinkt wurde, bringt man ihn in eine verdünnte reine 3- bis 5proz. Schwefelsäure. Geht die Zersetzung des Zinküberzuges sofort und unter starker Wasserstoffentwicklung vor sich, so handelt es sich um schmelzflüssig aufgetragenes, unreines Zink, während bei zögerndem Beginn und geringer Intensität der Wasserstoffentwicklung der Beweis erbracht ist, daß der Überzug elektrolytisch aufgetragen wurde. Ausgedehnte Versuche ergaben stets das gleiche einwandfreie Resultat und die Feststellung, daß bei gleich starker Zinkauflage die Auflösungsgeschwindigkeit für den elektrolytisch aufgetragenen Zinküberzug nur ungefähr $\frac{1}{3}$ derjenigen der Feuerverzinkung beträgt.

b) **Prüfung der Zinkauflage.** Um das Gewicht des Zinküberzuges zu ermitteln, kann man sich neben den in Abschnitt II E näher beschriebenen Methoden auch der sogenannten Entzinkungsprobe bedienen. Bei dieser wird der Gegenstand vor dem Einbringen in eine 3- bis 5proz. reine Schwefelsäure mit einem Zusatz von 2 g/l arseniger Säure genau gewogen und nach vollständiger Ablösung des Zinküberzuges und sorgfältigem Spülen und Trocknen zurückgewogen. Der Gewichtsunterschied ergibt die Zinkauflage und ist bei leicht bestimmbarer Flächen einfach auf 1 m² bzw. dm² umzurechnen. Setzt man der Entzinkungslösung einige Tropfen Kaliumrhodanidlösung zu, so zeigt das Auftreten einer Rotfärbung die Anwesenheit von Eisen an, welches aus einem schmelzflüssig aufgetragenen Zinküberzug stammen muß. Bei Entzinkung eines elektrolytisch verzinkten Gegenstandes tritt diese Rotfärbung nicht auf, da sich Eisen in der genannten Lösung mit einer Schutzschicht aus Arsen überzieht und ein Angriff dadurch verhindert wird. Diese Methode wurde lange Zeit zur Bestimmung der Zinkauflage auf Drähten angewendet, da man sich für die verschiedenen Drahtstärken die entsprechenden Längen für die Flächeneinheit errechnen und dadurch die Zinkauflage pro m² bzw. dm² ohne Schwierigkeiten ausrechnen konnte. Einfacher und müheloser ist diese Bestimmung durchzuführen mit Hilfe eines von der Firma Dr. Keller & Bohacek, Halle, herausgebrachten Apparates. Bei diesem Verfahren wird der bei der Auflösung des Überzuges entwickelte Wasserstoff in einem Meßgefäß aufgefangen. In beigefügten Tabellen ist bei dem abgelesenen Gasvolumen das Auflagegewicht für die verschiedenen Drahtstärken vermerkt.

In USA. verwendet man für die Bestimmung der Zinkauflage auf Drähten die Salzsäure-Antimonchlorid-Methode, bei der in ähnlicher Weise wie

bei der Entzinkungsprobe mit Schwefelsäure die Auflage nach Gewicht bestimmt wird.

Von den Behörden im In- und Ausland wird für die Prüfung der verzinkten Drähte nach wie vor die Kupfersulfatprobe vorgeschrieben. In Europa, mit Ausnahme von England, benutzt man hierfür eine Lösung von

Kupfersulfat	1 Tl.
Wasser	5 Tle.
spez. Gewicht	1,135
Temperatur	20°.

In USA. und England mit Kolonien wird eine Lösung von 360 g/l Kupfersulfat in 1 Liter dest. Wassers verwendet. Dieser Lösung wird Kupferoxyd zugesetzt, um die freie Säure zu neutralisieren. Die Lösung filtriert man und bringt sie auf ein spez. Gewicht von 1,186 bei 18°. Diese Temperatur ist während der Prüfungen konstant zu halten.

Die Telegraphenverwaltungen auf dem Kontinent schreiben vor:

Für Drähte von 5 mm Ø	8 Tauchungen von je 1 min
„ „ „ 4 mm Ø	7 „ „ „ 1 min
„ „ „ 3 mm Ø	7 „ „ „ 1 min
„ „ „ 2 mm Ø	6 „ „ „ 1 min
„ „ „ 1,5 mm Ø	4 „ „ „ 1 min
„ „ „ 1 mm Ø	2 „ „ „ 1 min.

Die getauchten Drähte dürfen keinen zusammenhängenden Kupferüberzug zeigen. Für jeden Versuch ist frische Lösung zu verwenden. Von den verzinkten Drähten werden je 5 Abschnitte von je 20 cm Länge genommen und das Mittel der Prüfungen gewertet. Als Eintauchgefäß dient ein Glaszylinder von 16 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser, der bis zu 12 cm Höhe zu füllen ist. Der Draht ist jedesmal genau 1 Minute lang unter Vermeidung von Hin- und Herbewegung einzutauchen. Vom unteren Ende des Drahtes bleiben 3 cm wegen der beim Zerschneiden auftretenden Absplitterung von Zinkteilchen beim Prüfungsbefund unberücksichtigt. Bei elektrolytisch verzinkten Drähten rechnet man pro Tauchung mit einer Zinkauflage von 30–35 g/m², während bei feuerverzinkten Drähten wegen des Gehaltes an Fremdmetallen einer Tauchung von 1 Minute etwa 25–30 g/m² entsprechen.

In USA. und England mit Kolonien müssen die Drähte der Bezeichnung

St. W. G. Nr. 16 = 1,65 mm Ø . . .	2 Tauchungen von je 1 min
St. W. G. Nr. 15 = 1,82 mm Ø . . .	3 „ „ „ 1 min
St. W. G. Nr. 14 = 2,04 mm Ø . . .	3 „ „ „ 1 min
St. W. G. Nr. 13 = 2,40 mm Ø . . .	und die stärkeren Drähte bis
St. W. G. Nr. 6 = 5,15 mm Ø	4 Tauchungen von je 1 min

in der obenerwähnten Kupfersulfatlösung aushalten, ohne daß sich nach der letzten Tauchung eine Spur Kupfer auf der eingetauchten Fläche zeigen darf. Lediglich von der Schnittstelle des Drahtes aus darf ein festhaftender Kupferüberzug von geringer Länge vorhanden sein. Zur Erfüllung einer Tauchung von 1 Minute Dauer ist eine Zinkmenge von etwa 65–70 g/m² erforderlich, so daß für 4 Tauchungen der Sicherheit halber mit einer Auflage von 280 g/m² gerechnet werden muß. Für die Ausführung der Tauchungen ist vorgeschrieben, daß die verzinkten Drahtstücke von 10–20 cm Länge vor dem Eintauchen mit Benzin entfettet werden. Nach Beendigung der ersten und auch nach jeder weiteren Tauchung wird der Draht in fließendem Wasser abgespült und durch leichtes Reiben von dem lose ausgefallenen

Kupfer befreit. Zeigt sich festhaftendes, blankes Kupfer über die zulässige Menge hinaus, so ist diese Tauchung nicht mehr mitzurechnen.

Wurden die verzinkten Gegenstände vor Ausführung der Tauchprobe längere Zeit gelagert, so daß schon eine Oxydation eingetreten ist, so ergibt sich meist eine höhere Anzahl von Tauchungen, weil erst das Oxyd beseitigt werden muß, ehe das Kupfer ausfällt. Zuweilen kann man beobachten, daß sich Kupfer auf frisch verzinkten Gegenständen niederschlägt, bevor der Zinküberzug tatsächlich abgelöst ist. Dieser Kupferniederschlag verschwindet aber bei einer neuen Tauchung. In konzentrierten Kupfersulfatlösungen tritt diese Erscheinung häufiger und ausgeprägter auf als in verdünnteren Lösungen. Trotzdem die Kupfersulfatprobe eine verhältnismäßig rohe Methode zur Bestimmung der Zinkauflage darstellt, läßt sie doch die ungleiche Verteilung des aufgetragenen Zinküberzuges auf der verzinkten Fläche gut erkennen, während bei den Entzinkungsproben wohl die Gesamtauflage genau ermittelt wird, dafür aber nur in geringem Maße beobachtet werden kann, wie sich die Zinkmenge auf der Oberfläche verteilt.

c) **Prüfung der Zähigkeit und Haftfestigkeit der Zinküberzüge.** Prüfungsvorschriften zur Bestimmung der Zähigkeit und Haftfestigkeit von Zinküberzügen bestehen eigentlich nur für Telegraphen- und Telephondrähte. Für diese wird in Deutschland und in den meisten Ländern des Kontinents verlangt, daß der Zinküberzug bei Einhaltung der vorgeschriebenen Tauchzahlen beim Wickeln von 20 dicht aneinander liegenden Windungen um einen Dorn vom 10fachen Drahtdurchmesser weder abplatzen noch rissig werden darf. Italien stellt für Zinkauflagen, die 4 Tauchungen von je 1 Minute in die normale Kupfersulfatlösung aushalten, die gleiche Bedingung beim Winden des Drahtes um einen Dorn vom 4fachen Drahtdurchmesser. Dadurch aber, daß man seit einer Reihe von Jahren unter Anwendung besserer Reinigungsverfahren und Verwendung reineren Zinks in der Lage ist, feuerverzinkte Drähte herzustellen, die den sogenannten „Südafrikabedingungen“ entsprechen, also je nach der Drahtstärke Zinkauflagen von 140–280 g/m² besitzen und dabei ein Winden um den eigenen Durchmesser aushalten, sich also für die Verarbeitung zu Stacheldraht, viereckigem Geflecht usw. bestens eignen, haben sich bereits diese Vorschriften verschärft und zu Forderungen geführt, die zur Erzielung eines guten Rostschutzes und somit zu einer längeren Lebensdauer der verzinkten Drähte nur begrüßt werden können.

Elektrolytisch verzinkte Drähte entsprechen diesen und noch schärferen Bedingungen bei bester Verarbeitungsfähigkeit und für Zinkauflagen bis zu 720 g/m² ohne weiteres bei vollkommen gleichmäßiger Verteilung der Zinkauflage und besitzen außerdem die Eigenschaft, sich auf geringeren Durchmesser herabziehen zu lassen, ohne daß der Zinküberzug beschädigt wird.

An Zinküberzüge auf Blechen oder Bandeisen bzw. Bandstahl wird die Forderung gestellt, daß beim engen Falzen oder Zusammenschlagen und Wiederaufbiegen die Zinkschicht sich weder ablösen noch rissig werden darf. Dies ist bei Anwendung des elektrolytischen Verzinkungsprozesses nach vorhergegangener sachgemäßer Reinigung auch bei starken Zinkauflagen ohne weiteres zu erreichen, trifft aber für die schmelzflüssige Verzinkung nicht in gleichem Maße zu.

Zur Prüfung auf Porenfreiheit dient die Salzsäureprobe, oder man setzt die zu prüfenden Gegenstände dem Angriff von destilliertem Wasser aus, sofern man nicht den Apparat zum Nachweis von Undichtigkeiten in Zinküberzügen auf Eisen nach Dr. GARRE verwenden will.

Die Gleichmäßigkeit der Niederschlagsstärke wird am einfachsten durch die Kupfersulfatprobe ermittelt.

Die Härte der auf elektrolytischem Wege niedergeschlagenen Zinküberzüge ist wegen der Reinheit derselben etwas niedriger als bei Überzügen, die durch den schmelzflüssigen Prozeß erzeugt sind. Trotzdem besteht wegen der Schmierfähigkeit der reinen Zinküberzüge, sofern nicht gerade ein Abreiben des Metalles durch scharfgreifende Substanzen vor sich geht, bei gleicher Auflage fast kein Unterschied in der Zeitdauer bis zur endgültigen Beseitigung des Zinküberzuges.

III. Elektrolytisches Überziehen von Bändern.

1. Anwendungsgebiete.

Als hauptsächlichste Überzüge für Bänder, die dekorativen Zwecken dienen, kommen in Betracht: Messing, Kupfer, Tombak, Nickel mit oder ohne nachfolgende Verchromung.

Die weitaus größte Menge des veredelten Eisen- oder Messingbandes dient als Ausgangsmaterial für Massenartikel wie: Möbel- und Musikinstrumentenbeschläge, Uhren- und Weckergehäuse, Lineale, Mechanismen für Registriermappen, Locher, Tablettis usw. Ein weiterer Teil wird zur Anfertigung von Metallschläuchen, Maßstäben und Möbelscharnieren benutzt.

Für technische Zwecke kommt vernickeltes Bandeisen zur Herstellung von Nickel-Eisen-Akkumulatoren in Anwendung. Elektrolytisch verzinnertes Bandeisen mit niedriger Auflage wird zur Anfertigung von Zigarettenschachteln und Kartonnagen für Trockenkonserven benutzt. Mit starker Auflage versehen dient es zur Herstellung von Konservendosen usw. Beide Arten haben den Vorzug der Fettfreiheit, was einen großen Vorteil für das Bedrucken oder das sich immer mehr einführende nachträgliche Lackieren bedeutet. Schließlich ist es auch ohne weiteres möglich, die Zinnauflage für jede Seite verschieden hoch zu halten, wodurch für viele Verwendungszwecke, ohne Beeinträchtigung des verlangten Aussehens oder Schutzes, eine sehr begrüßenswerte Metallersparnis erreicht wird. Elektrolytisch verbleites Bandeisen und versilbertes Messingband finden für besondere Zwecke Verwendung in der chemischen und elektrotechnischen Industrie.

Als rostschützende Überzüge dienen Zink und Cadmium. Das mit diesen Metallen überzogene Bandeisen oder der Bandstahl dient unter anderem als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Metallschlauch, bei dessen Herstellung die Profilier- und Wickelrollen sich nicht mit abgeschabtem oder gelöstem Metallzusetzen, die Werkzeuge geschont werden und ein gleichmäßig gewickelter Schlauch entsteht. Als Material für Korsettstäbe hat elektrolytisch verzinktes Bandeisen den großen Vorzug, daß es in seinen Festigkeitseigenschaften nicht schädlich beeinflusst worden ist und daß an den Kanten, die der Abnutzung ausgesetzt sind, etwas mehr Metall in absolut glatter Form vorhanden ist, wodurch die Papier- und Stoffumhüllung nicht beschädigt wird. Schließlich läßt das Material, weil es mit matter Oberfläche erzeugt werden kann und fettfrei ist, besseres und haltbareres Bekleben zu. Große Mengen elektrolytisch verzinkten Bandeisens werden auch für Vitragenzugvorrichtungen verwendet, wofür die gute Verarbeitungsfähigkeit und die geringe Werkzeugabnutzung von Vorteil sind. Da für diese Zwecke nur eine sehr geringe Zinkauflage erforderlich ist, wie sie sich beim schmelzflüssigen Verzinkungsprozeß überhaupt nicht erreichen läßt, ergibt sich wiederum eine große Metallersparnis.

2. Reinigungsprozeß.

Die Reinigung muß im kontinuierlichen Betrieb und im gleichen Arbeitsgang wie der nachfolgende Galvanisierungsprozeß ausgeführt werden, sich also auch den

für den Galvanisierungsprozeß erreichbaren Geschwindigkeiten, die für manche Galvanisierungsarten, wie z. B. Verzinkung, sehr hohe sind, anpassen.

Im Laufe der Jahrzehnte ist es durch ausgedehnte Versuche und auf Grund von Erfahrungen an gelieferten Anlagen gelungen, Einrichtungen zu schaffen, die jede Anforderung erfüllen. Bandeisen und Bandstahl sowie auch Messingband für dekorative Plattierung müssen derart einwandfrei geschliffen bzw. gebürstet, besser derart glatt gewalzt sein, daß die Oberfläche vollkommen riß- und porenfrei ist und eine gewisse Politur besitzt, ehe das Band auf die Abwickelhaspeln gebracht und dem Veredelungsprozeß unterzogen wird. Die auf so vorbereitetem Material befindliche Schmiere, Paste oder das Fett ist beim Durchlaufen durch ein elektrolytisches Entfettungsbad, welches mit der erforderlichen Stromdichte arbeitet und einen geeigneten alkalischen Elektrolyten besitzt, einwandfrei zu beseitigen. Die Bänder werden hierauf gespült, mechanisch geputzt, dekapiert und wiederum gespült, ehe sie in das Galvanisierbad eintreten.

Bänder für technische Zwecke oder solche, die einen rostschtützenden Überzug erhalten sollen, kommen in normal kalt gewalzter, auch geglühter Qualität zur Anlieferung und sind mit Schmiere, Glühanlauf oder Rost überzogen. Deshalb ist es erforderlich, die Bänder nach dem elektrolytischen Entfettungsbad durch einen Beizbottich mit heißer Schwefelsäure oder besser ein elektrolytisches Reinigungsbad mit darauffolgender mechanischer Kratzeinrichtung laufen zu lassen, ehe sie vor Eintreten in das Plattierungsbad dekapiert und gespült werden. Die Anwendung eines elektrolytischen Reinigungsbades nach dem DRP. 572 453¹⁾ hat den großen Vorteil, daß das Bandmaterial keiner schädlichen Beeinflussung durch Wasserstoffaufnahme unterliegt, sondern seine volle Tiefziehfähigkeit behält.

3. Ausstattung der Anlage.

Im großen und ganzen haben sich im Verlaufe von Jahrzehnten von den vielen durch Patente geschützten Ausführungsarten nur zwei Systeme als für die Praxis geeignet erwiesen, und zwar

1. Einrichtungen mit tiefen Behältern für die Reinigung, Plattierung und Nachbehandlung, durch welche die Bänder von den Abwickelhaspeln durch Führungsvorrichtungen über Leit- bzw. Stromwalzen senkrecht in die Behälter laufen und um in den Behältern angeordnete Leitwalzen wieder nach oben gezogen werden, um dann auf die Durchzugshaspeln zu gelangen.
2. Einrichtungen mit flachen Behältern für die Reinigung, Plattierung und Nachbehandlung, bei denen alle Lagerstellen außerhalb der verschiedenen Flüssigkeiten liegen und die durchlaufenden Bänder nur geringe Steigungen zu überwinden haben.

Für die Ausführungsart 1 werden sämtliche Anoden senkrecht in den verschiedenen Bädern angeordnet, während sich für Ausführungsart 2 die waagerechte Lagerung der Anoden ergibt.

Im folgenden soll die Ausführungsart 1 mit „senkrechtem“ System und die nach 2 mit „waagrechtem“ System bezeichnet werden.

Beide Systeme besitzen Vorteile und Nachteile. Bei Projektierung und Ausführung sind deshalb die örtlichen bzw. räumlichen Verhältnisse zu berücksichtigen und Dimensionen und Art des zu plattierenden Materials zu beachten.

Anlagen nach dem „senkrechten System“ kommen mit geringerer Raumlänge aus als solche nach dem waagerechten System, erfordern aber tiefe Gruben oder Laufgerüste zwecks guter Bedienbarkeit. Die Lagerung der unteren

¹⁾ Vom 9. 2. 1930; F. A. HERRMANN.

Leitwalzen muß auf besonderen herausnehmbaren Gerüsten erfolgen, die, wie die Leitwalzen und Lagerstellen selbst, aus von den verschiedenen Elektrolyten unangreifbarem Material bestehen müssen, soll keine Zerstörung derselben und keine Verunreinigung der Badlösungen und somit kein Unbrauchbarwerden derselben eintreten.

Der Kraftaufwand für das Durchziehen der Bänder und damit auch die Lagerabnutzung sind groß, selbst bei Verwendung von Leit- und Stromwalzen von großem Durchmesser, da Schmierung nur durch die verschiedenen Flüssigkeiten selbst möglich ist. Es müssen sehr lange Anoden eingehängt werden, für die gegebenenfalls verschiedene Kontaktzuführungen aus nicht angreifbarem oder auflösbarem Material vorgesehen sind, damit sie sich gleichmäßig und rationell auflösen. Die Kontrolle der Anodenbeschaffenheit ist schwer möglich, eine gleichmäßige Erwärmung der Badflüssigkeit bietet Schwierigkeiten und es treten ferner Konzentrationsverschiedenheiten der Elektrolyte auf, falls keine kontinuierliche Zirkulation derselben vorgenommen wird. Für das Herausnehmen der Lager- und Anodengerüste müssen Hubvorrichtungen vorgesehen werden, außerdem ist die Neueinführung von gerissenen, harten und starken Bändern umständlich.

Anlagen nach dem „waagerechten System“ bedingen zwar, wie schon bemerkt, eine größere Raumlänge, vermeiden aber fast sämtliche Nachteile der Anlagen nach dem senkrechten System. Man kann die verschiedenen Behälter leicht zugänglich auf ein gemeinsames Fundament stellen, von dem eine bequeme Abflußmöglichkeit des ständig zu erneuernden Spülwassers geschaffen werden kann. Sämtliche Lagerstellen befinden sich außerhalb der verschiedenen Flüssigkeiten an den Behältern selbst oder an einem Traggerüst aus Holz oder Eisen, können also gut geschmiert werden, ohne die Plattierlösungen zu verunreinigen. Da nur geringe Steigungen vorhanden sind, ergibt sich ein leichtes Durchziehen, somit ein geringer Kraftaufwand selbst für stärkste oder gehärtete Bänder bei Leit- und Stromwalzen von wesentlich geringerem Durchmesser. Die Anoden in geeigneter Länge liegen auf besonders ausgebildeten Schutzvorrichtungen nach dem DRP. 207559¹⁾, die ein Berühren der schlaff gewordenen oder gerissenen Bänder verhindern. Das Neueinziehen oder Nachziehen von Bändern ist bequem und mit wenig Kraftaufwand durchzuführen. Die Anoden und isolierten Kontaktbolzen sind leicht zu kontrollieren und auszuwechseln. Das Abfallen von Anodenteilen von den oberen Anoden auf die durchlaufenden Bänder wird verhindert durch Filtertücher, die mit dem oberen Feld der aus vom Elektrolyten unangreifbarem Material bestehenden Schutzvorrichtung vereinigt sind, und auf welche durch eine gemeinsame kontinuierlich arbeitende Pumpe der unten aus dem Plattierbehälter abgesaugte Elektrolyt geleitet wird. Dieser Elektrolytaustausch kann auch durch Injektoren, gespeist von einem kleinen Kompressor, bewirkt werden. Temperatur und Konzentration bleiben konstant, eine der Hauptbedingungen für die Erzielung schmiegsamer, dichter Niederschläge und die Anwendung hoher Stromdichten, die zur Erreichung hoher Produktionen und niedriger Gestehungskosten erforderlich sind.

Das „waagerechte System“ läßt auch die Galvanisierung von schmalen Bändern von 4–16 mm Breite, wie sie hauptsächlich zur Metallschlauchfabrikation verwendet werden, mit senkrecht eingehängten Anoden in rationeller Weise bei äußerst bequemer Bedienung der Anlage zu. Die Leitrollen sind nach dem DRP. 198158²⁾ ausgebildet oder als gemeinsame Leitwalzen ausgestaltet.

Für beide Systeme kommt nach Verlassen des Plattierbades ein sorgfältiges Spülen der Bänder in sich ständig erneuerndem heißem Wasser in Anwendung. Die

¹⁾ Vom 7. 7. 1908; F. A. HERRMANN.

²⁾ Vom 8. 3. 1907; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G.

von den Bändern aufgenommene Wärme genügt meist nicht für das Austrocknen, selbst wenn das anhaftende Wasser durch Quetschwalzen abgepreßt wird. Es empfiehlt sich deshalb, vor allen Dingen für dünne Bänder oder bei Anwendung hoher Durchgangsgeschwindigkeiten, einen Trockenkasten mit Zirkulationsheizung vorzusehen, welchem die erforderliche Wärme durch Dampf, Gas oder Elektrizität zugeführt wird, oder die letzte Leitwalze aus Metall als beheizte Walze auszubilden.

Nach dem Verlassen der Trockenvorrichtung werden die Bänder über eine Zugvorrichtung geführt, die gestattet, alle Bänder mit der gleichen Durchgangsgeschwindigkeit durch die Anlage zu ziehen. Da nun nicht alle gleichzeitig zu plattierenden Bänder die gleiche Dicke und Länge besitzen, somit das Ablaufen von den Abwickelhaspeln und das Auflaufen auf die Abwickelhaspeln nicht gleichmäßig und das Auflegen und Abnehmen der Ringe nicht zu gleicher Zeit erfolgen kann, werden die von der Durchzugsvorrichtung angetriebenen Aufwickelhaspeln mit einer Frikationsvorrichtung ausgestattet, die den Ausgleich der Durchzugsgeschwindigkeit herbeiführt, ein gleichmäßiges und nicht zu festes Aufziehen bewirkt und ein Auflegen der zu plattierenden und das Abnehmen der plattierten Ringe Banden ohne Stillstand der Anlage oder einzelner Bänder gestattet. Die Zeit für das Anhängen der ablaufenden Bänder an die neu auf die Abwickelhaspeln gelegten Ringe durch Nietung, Schweißung oder Falzung wird dadurch erhalten, daß man die letzten 5–10 m Banden oder Messingband von den Abwickelhaspeln entfernt und aufrollt, wofür am Ablaufbock der entsprechende Platz zur Verfügung stehen muß.

Als Behälter für die Plattierbäder werden für alkalische oder cyanidische Badlösungen Wannen aus Eisen mit Drahtglasauskleidung oder Behälter aus Beton mit Schutzanstrich benutzt. Für saure Badlösungen empfiehlt sich die Verwendung von Holzwannen mit Bleiauskleidung, die man durch eine Schutzverkleidung aus Glas oder unangreifbarem Isoliermaterial gegen die Einwirkung des Stromes infolge Mittelleitung schützt. In neuerer Zeit führen sich auch Behälter aus Haveg-Material gut ein, deren Anschaffungskosten aber ziemlich hohe sind. Die nichtleitenden Leit- oder Führungswalzen bestehen aus Hartgummi geeigneter Qualität, Porzellan oder Holzsegmenten, die zu einem Zylinder zusammengesetzt und durch Metallringe zusammengepreßt werden. Als Konstruktionsmaterial für die mit geeigneten Kontaktvorrichtungen ausgestatteten Stromwalzen wird Messing-, Kupfer- oder Bronzerohr genommen. Je nach der Größe der Plattierbäder, Stärke der Bänder und anzuwendender Stromdichte muß die Anzahl der Stromwalzen berechnet werden, deren Breite, wie auch die der Leit- und Führungswalzen und der Anoden, sich nach der Anzahl und Breite der durchlaufenden Bänder richtet. Im allgemeinen werden die Anlagen mit 2, 4 oder 8 breiteren Bändern ausgeführt. Es steht aber nichts im Wege, die Anzahl der durchlaufenden Bänder, speziell für solche geringerer Breite, wesentlich zu erhöhen.

Plattierte Bänder für dekorative Zwecke erhalten auf kontinuierlich arbeitenden Spezial-Poliermaschinen die verlangte Hochglanzpolitur meist derart, daß in ein und demselben Durchgang die Polierung auf beiden Seiten erfolgt. Bei Anlagen mit besonders hoher Leistungsfähigkeit wird der Plattierprozeß mit dem Polierprozeß im gleichen Arbeitsgang durchgeführt. Dies bedingt, daß Plattierungsprozeß und Polierung genau aufeinander abgestimmt sind, wofür das Vorhandensein gut eingearbeiteten Personals Bedingung ist. Damit der Polierschmutz, der trotz gut funktionierender Absaugvorrichtung immer noch an der Poliereinrichtung vorhanden ist, nicht in die Plattierlösungen gelangen kann und sie verdirbt, muß die Plattieranlage durch eine Schutzwand von der Poliereinrichtung getrennt werden.

Verzinnnte Bänder werden auf Kratzmaschinen besonderer Konstruktion und unter Verwendung geeigneter Kratzbürsten leicht auf Glanz gekratzt. Es hat sich gezeigt, daß dabei, sofern der Prozeß in der richtigen Weise durchgeführt wird, kein nennenswerter Verlust entsteht, dafür aber eine Dichtung der auf den blankgewalzten Bändern selbst befindlichen Poren durch den Zinnniederschlag erfolgt.

4. Elektrolyte.

Die geeignete Zusammensetzung der Bäder ist in den vorhergehenden Abschnitten behandelt worden. Da mit hohen Stromdichten gearbeitet werden muß, sind metallreiche Lösungen, ganz gleich, ob es sich um alkalische, cyanidische, neutrale oder saure Plattierlösungen handelt, zu verwenden, um immer eine in unmittelbarer Nähe der Kathodenflächen mit Metallionen gesättigte Badflüssigkeit zu erhalten. Es wurde auch bereits erwähnt, daß, um die Abscheidung schwammfreien, duktilen Metalles bei Anwendung hoher Stromdichten zu erreichen, die Plattierlösungen erwärmt werden müssen. Zu beachten ist aber dabei, daß alkalische und cyanidische Bäder bei höherer Temperatur durch gesteigerte Zersetzung und CO_2 -Aufnahme schneller regenerierungsbedürftig werden. Die metallreichen, erwärmten Bäder tragen, ob mit oder ohne Zugabe von Kolloiden (welche in erster Linie die Bildung feinster Kristallite bewirken), zur Glättung der sich bildenden Niederschläge, Härtung und Glanzbildung bei. Um zähe, biegsame Niederschläge zu erhalten, die einer starken Verformung standhalten, ist daher der Zugabe von Kolloiden eine ziemlich enge Grenze gesetzt.

5. Metallaufgabe.

Die Höhe der Metallaufgabe richtet sich bei Bändern für dekorative Zwecke, also bei vermessingten, vercadmeten, vertombakten, vernickelten und vernickelt-verchromten Bändern nach dem Verwendungszweck. Galvanisierte Bänder, die eine Hochglanzpolitur zeigen sollen, erhalten meist eine rechnungsgemäße Auflage von 20–25 g/m^2 Fläche auf der Vorderseite und etwa die Hälfte der angegebenen Menge auf der Rückseite. Der Chromniederschlag auf hochglanzpolierten, vernickelten Bändern genügt in den meisten Fällen mit etwa 0,8–1,0 g/m^2 Fläche. Für vernickelte, perforierte Bänder zur Herstellung von Nickel-Eisen-Akkumulatoren und für glatte, volle Bänder zur Metallschlauchfabrikation wird eine rechnungsgemäße Auflage von etwa 15–20 g/m^2 Fläche verlangt, und zwar auf beiden Seiten in gleicher Stärke.

Verzinntes Bandeisen für Trockenkonserven erhält eine Auflage von 4–6 g/m^2 Fläche, die sich für nasse Konserven auf etwa 12–15 g/m^2 Fläche erhöht. Für verbleite und versilberte Bänder sind die Ansprüche hinsichtlich der Metallaufgabe sehr verschieden; es lassen sich halbwegs verbindliche Angaben darüber nicht machen. Vercadmete Eisen- und Stahlbänder zur Fabrikation von Korsettstäben erhalten eine Auflage von etwa 20–30 g/m^2 , während für verzinktes Bandmaterial zur Metallschlauchfabrikation die Auflage je nach Breite und Stärke der Bänder zwischen 15 und 90 g/m^2 Fläche schwankt. Bandeisen zur Fabrikation von Vitragen-zugvorrichtungen benötigt nur eine Auflage von etwa 5–10 g/m^2 .

6. Stromverhältnisse.

Die Grenze für die Höhe der anwendbaren Stromdichten liegt bei der Plattierung von Bändern weniger an den Plattierlösungen als an der Belastbarkeit der Bänder durch den Strom und an ihrem Format. So sehr man bestrebt sein muß, zur Erlangung größter Wirtschaftlichkeit bei Einhaltung der verlangten Metall-

auflagen die Durchgangsgeschwindigkeiten und somit die Stromdichten zu steigern, kann doch im allgemeinen die Belastung der Bänder nicht viel über etwa 7 A/mm^2 Querschnitt gehalten werden, da sonst durch die Stromwärme ein Antrocknen der Badflüssigkeit auf den Bändern und somit eine Oxydation des Niederschlages bei Berührung mit den Stromwalzen erfolgt, die außerhalb der Plattierbäder angeordnet sein müssen, soll unnütze Metallabscheidung vermieden werden. Eine Oxydation bedeutet Schichtenbildung und Abplatzen des Niederschlages bei Weiterverarbeitung. Die Anordnung von Stromabnahmevorrichtungen innerhalb der Badflüssigkeit ist aber, wenn irgend erreichbar, zu vermeiden. Abgesehen davon, daß unnütze Strom- und Metallverluste entstehen, bedingt die Beseitigung des nutzlos niedergeschlagenen Metalles Kosten. Man wird deshalb lieber mehrere Galvanisierbäder von geringer Länge hintereinander zur Aufstellung bringen und die Kontaktvorrichtungen zwischen denselben, also außerhalb der Badflüssigkeit anordnen. Muß aber in speziellen Fällen doch mit Kontaktvorrichtungen innerhalb der Badflüssigkeit gearbeitet werden, so ist die eintauchende Kontaktfläche so klein als möglich zu halten und außerdem soweit als irgend erreichbar durch Blendleisten aus nichtleitendem und von der Badlösung nicht angreifbarem Material abzuschirmen. Feststehende Schleifkontakte innerhalb der Badlösung als Stromabnahmevorrichtungen zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da auf diesen das sich abscheidende Metall viel leichter in rauher und schwammiger Form anfällt als auf rotierenden Kontakten, somit Übergangswiderstände auftreten und die dadurch bedingte Funkenbildung schadhafte Stellen im Niederschlag hervorruft.

An vielen Anlagen hat sich im praktischen Betrieb gezeigt, daß für normale starke und breite Bänder bei der Vermessung, Verkupferung und Vertombakung mit Stromdichten von etwa $0,6\text{--}0,75 \text{ A/dm}^2$ gearbeitet werden kann, während sich bei der Vernicklung die anwendbare Stromdichte auf $1,0\text{--}5 \text{ A/dm}^2$ steigern läßt, für schmale, starke Bänder gegebenenfalls noch höher. In heißen, alkalischen Zinnbädern sind Stromdichten von $2\text{--}3 \text{ A/dm}^2$ bei etwa $75\text{--}90^\circ$ und ziemlich guter Stromausbeute erreichbar. In sauren Zinnbädern besonderer Zusammensetzung können die gleichen Stromdichten eingehalten werden. Bei der Verchromung kann man mit $15\text{--}20 \text{ A/dm}^2$ arbeiten. Bei der Verzinkung im sauren Bade sind Stromdichten je nach Bandbreite und Stärke von $6\text{--}20 \text{ A/dm}^2$ zulässig.

Voraussetzung für die Anwendung dieser Stromdichten ist die Verwendung von metallreichen, erwärmten Elektrolyten bei Einhaltung nicht zu geringer Durchgangsgeschwindigkeiten.

Als Stromquellen für die Speisung der Plattierbäder kommen Niederspannungsdynamomaschinen (meist direkt gekuppelt mit Elektromotoren) oder Gleichrichter von entsprechender Amperezahl und Spannung von 6 V in Betracht. Für die Verchromung sind Maschinen bzw. Gleichrichter von $6\text{--}8 \text{ V}$ Spannung vorzusehen.

Die Berechnung der Stromstärken muß unter Berücksichtigung der verlangten Leistung, Anwendbarkeit der zulässigen Stromdichte für die verschiedenen breiten Bänder, Belastbarkeit der Bänder für die verschiedenen Stärken, Zusammensetzung des Elektrolyten usw. erfolgen. Allgemein gültige Formeln lassen sich nicht geben, daher ist es zweckmäßig, vor der Projektierung von Bandgalvanisierungsanlagen den Rat einer Fachfirma einzuholen.

7. Verzinkung von Bändern.

Als Anwendungsgebiet sei die Verzinkung angeführt. Der Verzinkungsvorgang für Bänder ist ziemlich der gleiche wie für Drähte, nur wird zweckmäßig die Reinigungsanlage noch durch eine Kratzmaschine mit rotierenden und dabei hin und her gehenden Neusilberdraht-Kratzbürsten ergänzt. Die Anlage selbst kann nach dem

waagerechten oder senkrechten System ausgebildet werden. Als Elektrolyt wird der für die Verzinkung von Drähten entwickelte in etwas geringerer Konzentration bei einer Temperatur von etwa 30–32° verwendet. Als Stromdichten wählt man für breite Bänder zweckmäßig solche von 4–6 A/dm², während für schmale und nicht zu dünne Bänder eine Steigerung auf 10–20 A/dm² zulässig ist. Dabei ist mit einer Spannung von 5–6 V zu rechnen.

IV. Elektrolytisches Überziehen von Blechen.

1. Einleitung und Anwendungsgebiete.

In der Praxis werden vornehmlich Bleche aus Eisen und Stahl, Zink, Kupfer, Messing und Tombak sowie Weißbleche auf elektrolytischem Wege veredelt, wobei hauptsächlich elektrolytische Überzüge von Nickel, Chrom, Kupfer, Messing, Tombak, Blei, Zink und Zinn Verwendung finden. Nach Bedarf werden auch kombinierte Niederschläge, z. B. Nickel-Chrom, Kupfer-Nickel-Chrom oder Kupfer-Nickel benutzt.

Selbstverständlich können auch andere galvanische Überzüge, wie Gold, Silber, Platin, Grauglanzoxyd, Schwarznickel usw., für diesen Zweck herangezogen werden, wenn auch naturgemäß diese Veredlungen seltener sind.

Bei den nachstehend angeführten Gegenständen wurden galvanisierte Bleche bereits mit Vorteil verwendet:

Haus- und Küchengeräte, Metallbuchstaben, Musikinstrumente, Beschläge für Hand- und Aktentaschen, Taschenbügel, Metallzigarrentaschen, Etiketten, Biermarken, Hundemarken usw., Thermometergehäuse, Schraubverschlüsse, Stockzwingen, Metallränder für Brotkörbe, Taschenspiegel, Scheinwerfer, Gehäuse für Taschenlampen, Schuhlöffel, Scharniere, Eckenschoner für Koffer, Möbelbeschläge, metallumkleidete Holzleisten, Flitter, Schokoladenformen, Unterlagen für Gummistempel, Blechspielzeugwaren u. a. m. Hinzu kommt noch das große Anwendungsgebiet für verzinkte Bleche, wie sie in der Bau- und Beschlagindustrie sowie für Bedachungszwecke und von verzinnnten Blechen an Stelle von feuerverzinnnten Blechen (Weißblechen) sowohl in der Konservenindustrie wie für Emballagezwecke gebraucht werden.

Die auf elektrolytischem Wege überzogenen Bleche unterscheiden sich gewöhnlich schon äußerlich von den auf mechanischem Wege durch Plattieren bzw. Aufwalzen oder von den durch Tauchen in geschmolzenes Metall überzogenen Blechen. Letztere zeigen meist eine deutlich kristalline Oberfläche, wie sie vornehmlich bei feuerverzinktem Material ersichtlich ist und sich auf Weißblechen auch künstlich hervorrufen läßt. Da für manche dekorativen Verwendungszwecke auch für galvanisch veredelte Bleche eine solche kristalline Oberfläche erwünscht ist, kann für diesen Zweck ein „Verfahren zur Erzeugung von eisblumenartig gemusterten Metallüberzügen“ von E. J. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, USA.¹⁾, Anwendung finden.

Von den auf galvanischem Wege veredelten Blechen wird ein gleichmäßig starker Überzug verlangt, der eine glatte, vielfach glänzende Oberfläche besitzen soll, so daß galvanisierte Bleche meistens nachträglich auf Hochglanz poliert werden, soweit es sich um vernickelte, verchromte, verkupferte, vermessingte oder vertombakte Bleche handelt. Verzinkte, verbleite oder verzinnte Bleche sollen im allgemeinen die in den galvanischen Bädern erhaltene Oberfläche beibehalten, es sei denn, daß sie zur Erzielung eines matten Glanzes an geeigneten Bürstmaschinen mit walzen-

¹⁾ DRP. 671150 vom 17. 4. 1935.

förmigen Zirkulardrahtbürsten blank gekratzt werden. Damit die Bleche die verlangte glatte Oberfläche nach dem Galvanisieren aufweisen und gegebenenfalls nachträglich auf Hochglanz poliert werden können, werden für die Zwecke des Galvanisierens besonders ausgewählte Blechqualitäten mit einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit gewählt, um nicht infolge weitgehender Vorarbeiten durch Schleifen und Polieren des Ausgangsmaterials das fertige Produkt zu sehr zu verteuern. Jedenfalls spielt auch hier, wie bei jeder galvanischen Veredlung, die Oberflächenbeschaffenheit des Bleches eine Hauptrolle, sowohl für die Qualität wie auch für den Preis des galvanisierten Bleches. Hierbei sei erwähnt, daß unter „galvanisiert“ allgemein auf galvanischem Wege überzogene Bleche zu verstehen sind, zum Unterschied zu der in England und Amerika benutzten Bezeichnung „galvanized“, mit der dort nur feuerverzinktes Material bezeichnet wird.

2. Elektrolytisches Verzinken von Blechen.

Wir wollen hier nur eine kurze Beschreibung der elektrolytischen Verzinkung von Blechen bringen, die sinngemäß auch bei allen anderen Galvanisierungen von Blechen Anwendung findet.

Nach der üblichen Vorbereitung durch Entfetten in alkalischer Lösung oder durch Abreiben mit einem Brei von gelöschtem Kalk, Entfettungskomposition o. dgl., Spülung, Beizung in heißer verdünnter Schwefel- oder Salzsäure und erneutem Spülen müssen die Bleche zwecks Erzielung eines gut festhaftenden und sich gleichmäßig bildenden Zinküberzuges noch durch einen mechanischen Kratz- oder Scheuerprozeß oder durch Sandstrahlmattieren mit darauffolgendem Spülen, Dekapieren und Nachspülen die metallisch reine, fett- und oxydfreie Oberfläche erhalten. Die elektrolytische Verzinkung erfolgt dann derart, daß die Bleche mit Hilfe von Blecheinhängesklemmen oder rahmenförmigen Vorrichtungen zwischen zwei Anodenreihen in die Bäder eingehängt werden. Da sowohl bei Anwendung von Klemmkontakten als auch von sonstigen Einhängevorrichtungen unverzinkte oder schwach verzinkte Stellen bleiben, müssen die Bleche während des Verzinkens an ihren Einhängestellen verschoben oder umgeklippt werden. Es ist zweckmäßig, das erste Umklippen oder das Verschieben möglichst schon nach einigen Minuten vorzunehmen. Die Einhängesklemmen oder -vorrichtungen sollten, unter Berücksichtigung der benötigten Stromstärke, so klein als möglich sein, um unnützen Kraftaufwand und Metallverluste zu vermeiden und das Abbeizen des Niederschlages zu erleichtern. Es sind eine Menge von Blecheinhängenvorrichtungen entwickelt worden, die dieses Verschieben der Bleche auf den gut abgeblendeten Kontaktstellen bewirken, ohne die gleichmäßige Niederschlagsbildung zu verhindern oder auf das Ein- und Ausbringen der Bleche einzuwirken. Näheres hierüber ist aus dem folgenden Abschnitt zu ersehen.

Werden die Bleche automatisch im Bade bewegt, so kann eine Rührung des Elektrolyten, die meistens durch Einblasen von Druckluft vorgenommen wird, entbehrt werden. Als Anoden dienen im allgemeinen hartgewalzte, 8–10 mm starke Zinkplatten, die mit kräftigen Aufhängesklemmen über die Anodenstangen geschoben werden. Die Gesamtfläche der Anoden soll annähernd so groß sein wie die Fläche der Bleche. Größere Abmessungen als die Bleche sollen die Anoden nicht besitzen, da sonst die Blechkanten durch Anhäufung der Stromlinien leicht einen rauen Niederschlag erhalten, besonders wenn mit höheren Stromdichten als $1,5\text{--}2\text{ A/dm}^2$ bei $2\frac{1}{2}\text{--}4\frac{1}{2}\text{ V}$ verzinkt wird.

Auf die früher empfohlene Amalgamierung der Zinkanoden kann verzichtet werden, wenn man an ihrer Stelle eine häufigere Filtration der Badflüssigkeit vor-

nimmt, um Badschlamm o. dgl. sowie Anodenteilchen, die sonst in den Niederschlag einwachsen, zu entfernen.

Um eine möglichst niedrige Badspannung zu erreichen, wird die Elektrodenentfernung so gering als möglich gewählt. Für starke Bleche, die sich nicht verbiegen, genügen meistens 5–8 cm, während für dünne Bleche besser 8–10 cm gewählt werden, selbst wenn die Anoden Schutzvorrichtungen erhalten, um die Bleche vor einer Kurzschlußbildung zu bewahren. Die Temperatur des Elektrolyten beträgt meist 30–35°, kann aber auch erhöht werden, um eine niedrigere Badspannung zu erzielen. In diesem Falle muß man aber in Kauf nehmen, daß der Zinkniederschlag, der sonst ein grauweißes, mattglänzendes Aussehen zeigt, etwas dunkler und matter ausfällt. Dieser Punkt spielt keine Rolle, wenn die Bleche nach dem Ausbringen aus dem Zinkbade und erfolgter Spülung in kaltem Wasser zwecks Vermeidung von Fleckenbildung und Erzielung eines schönen Glanzes an Kratzmaschinen mit Bürsten aus gewelltem Neusilberdraht gekratzt werden.

Zu Bedachungszwecken wird als Zinkauflage meist ein Überzug von 150–200 g/m² Fläche verlangt, während man sich vielfach für andere Verwendungszwecke mit einer Zinkauflage von 90–100 g/m² begnügt.

Die elektrolytisch verzinkten Bleche haben eine sehr gute Verarbeitungsfähigkeit, so daß sich die schärfsten Falzungen ohne Verletzung oder Abspringen der Zinkschicht vornehmen lassen. Die elektrolytisch verzinkten Bleche besitzen ferner eine sehr gute Lötbarkeit.

3. Vorrichtungen zum Einhängen und zur Erzielung gleichmäßiger galvanischer Überzüge.

Die Rentabilität einer Blechgalvanisierungsanlage hängt außerordentlich von der erzielten Produktion ab, und man wird deshalb bei der Planung solcher Anlagen besonderen Wert darauf legen, die Bäder möglichst gut auszunutzen, mit möglichst hohen Stromdichten zu arbeiten und besondere Einrichtungen zu treffen, damit das Ein- und Aushängen der Bleche möglichst sicher und einfach vor sich gehen kann. Am einfachsten ist es natürlich, die Bleche mit geeigneten Klemmen in das Bad zu hängen, ein Weg, der den Nachteil hat, daß derartige Einklemmvorrichtungen unbedeckte Stellen oder Fehlstellen hinterlassen, selbst wenn die Klemmen während des elektrolytischen Prozesses mehrmals verschoben werden. Naturgemäß bildet sich der galvanische Niederschlag an den Stromeintrittsstellen stärker als am unteren Rande des Bleches, weil ein Spannungsabfall im Blech eintritt. Hierbei ist besonders zu berücksichtigen, daß man bei den meistens vorliegenden großen Flächen mit großer Stromstärke arbeitet und die Bleche selbst einen verhältnismäßig kleinen Leitungsquerschnitt besitzen. Es verteilt sich deshalb die Stromstärke auf den großen Flächen nicht gleichmäßig, sondern es tritt, von der Klemme oder den Klemmstellen ausgehend, ein Spannungsabfall nach den von den Klemmen weiter entfernt liegenden Partien ein, was eine ungleichmäßige Plattierung veranlassen kann. Da man fast immer mit parallelen Anodenplatten arbeitet, die zu beiden Seiten der Bleche hängen, tritt ferner an den Seiten und an der unteren Kante der Bleche eine Häufung der Stromlinien auf. Die Folge davon ist, daß an diesen Stellen die Bleche bedeutend mehr Metall aufnehmen als auf den übrigen Teilen, was ein weiterer Grund zu der unerwünschten Ungleichmäßigkeit des Niederschlages ist. Diesem Übelstand kann man dadurch abhelfen, daß man seitlich, wie dies Abb. 483 zeigt, Blendstreifen aus dem Anodenmetall in Form von 1–2 cm breiten Streifen und etwa der gleichen Menge der eingehängten Bleche anordnet.

Diese Streifen werden in kurzem Abstand von den Blechrändern an die Kathodenstangen gehängt. Sie nehmen die Randstromlinien auf und überziehen sich des-

halb stark mit Metall. Da man aber diese Blindbleche immer wieder als Anoden verwendet oder als reines Altmetall verwertet, entstehen keine wesentlichen Metallverluste. In ähnlicher Weise kann man auch die untere Kante der Bleche schützen, indem man z. B. einen vollständigen Rahmen entsprechender Größe in die Wannen hängt, der die zu plattierenden Bleche gänzlich umschließt. Noch einfacher kann man dieses Ziel dadurch erreichen, daß man bei Verwendung von Holzbottichen als Badbehälter diese so eng wählt, daß die Bleche sowohl nahe an die Seitenwand des Badgefäßes reichen, wie auch auf der Unterkante auf einer Holzleiste zu stehen kommen, die man so breit ausbildet, daß sie als Stromlinienblende wirkt.

In Abb. 484 bedeutet H solche Unterleghölzer, die mit der Wanne fest verbunden sind und durch die ganze Wannenlänge hindurchgehen. Die Höhe dieser Holzleisten über dem Wannenboden braucht nur so hoch zu sein, daß sich der Anodenschlamm genügend absetzen kann, ohne die Unterkante der Bleche B zu erreichen. Gleichzeitig werden solche Holzleisten zweckmäßig mit einem stumpfwinkligen Einschnitt versehen, wie es diese Abbildung zeigt, zu dem Zwecke, gleichzeitig eine Führung der Bleche zwischen den beiderseitig angeordneten Anoden herbeizuführen und die senkrechte Lage der Bleche zwischen den Anoden zu gewährleisten.

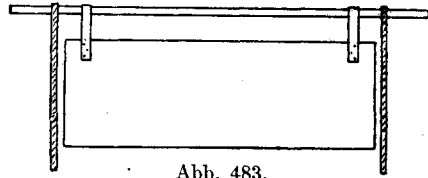


Abb. 483.

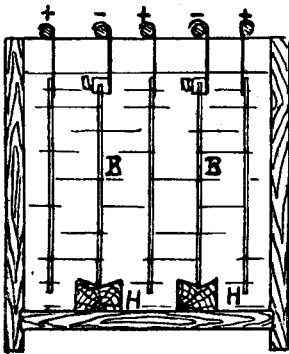


Abb. 484.

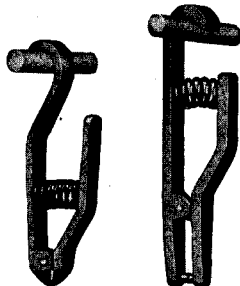


Abb. 485. Abb. 486.

Werden die Bleche mit Klemmen eingehängt, so benutzt man, je nach der Länge der Bleche, zwei, drei oder mehrere solcher Klemmen, die entweder mit Federn die Klemmung herbeiführen oder mittels Klemmschrauben festgezogen werden können. Selbstverständlich muß man solche Klemmen in der Weise herstellen, daß die Scharniere oder Schraubengewinde außer-

halb der Badlösung zu liegen kommen, damit sie sich nicht mit Metall überziehen, nicht allein, daß dadurch dem Blech zu viel Metall entzogen würde, sondern weil die Klemmen bald unbrauchbar würden. Die Breite der Auflagestellen der Klemmen hält man so gering als möglich, um die Fehlstellen möglichst klein zu halten. Nachstehende Abb. 485 und 486 zeigen ein leichteres und ein schwereres Modell der Blecheinhängesklemmen¹⁾.

Dienen Flachleitungsstangen als Warenträger über dem Boden, so können derartige Einhängesklemmen auch mit einem Kopfteil (Abb. 134, S. 175) versehen werden.

Für schwächere Bleche wird gern eine Klemmvorrichtung benutzt, bei der die einzelnen Klemmen an einer gemeinsamen Stange angeschraubt sind, so daß man, wenn die Bleche an dieses Gestänge angeklemmt oder angeschraubt sind, dieselben, ohne sie zu deformieren, rasch in die Bäder einhängen und herausnehmen kann (Abb. 487).

¹⁾ Hersteller: Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Beim Herausheben der an diesem Gestänge befestigten Bleche hält man diese etwas schräg, damit die anhaftende Badlösung leicht abfließen kann, wodurch sich die Verluste an Badflüssigkeit wesentlich verringern lassen.

Für stärkere Bleche, welche sich nicht so leicht verbiegen können, aber schon ein ziemliches Gewicht besitzen, sieht man von der Verwendung von Klemmen ab und bringt die Kathodenzuleitung seitlich der Bleche in einer Art Rinne an, die gleichzeitig als Stromblende dient. Derartige Blenden schützen nicht nur die Bleche

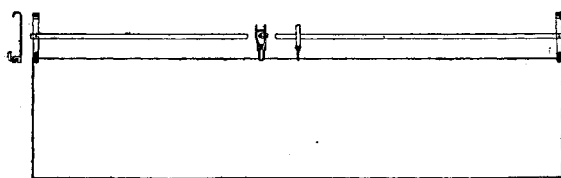


Abb. 487.

vor den Randstromlinien, sondern verhindern auch ein übermäßiges Bewachsen der im Bade liegenden Kathodenzuleitungen. Diese bleiben somit sehr lange gebrauchsfähig, ehe sie einen zu starken Metallansatz aufweisen. Die Führungs-, Blend- und Zuleitungsrinnen werden aus Holz,

Hartgummi oder Kunstpreßstoffen oder aber auch aus Metall angefertigt. Im letzteren Falle werden sie mit nichtleitendem Material, wie Holz, Celluloid, Hartgummi o. dgl., soweit sie nicht zur Stromzuleitung dienen, umgeben. In den Abb. 488 und 489 ist eine solche Kontaktführung gezeigt.

B ist das eingesetzte Blech, K K₁ sind die, an den seitlichen, schräg bearbeiteten Holzbacken eingelegten metallischen, mit dem negativen Pol der Stromquellen verbundenen Zuleitungs- und Führungskontakte. Die etwas vorstehenden, abgeschrägten Kanten a der Führungsholzbacken schützen nicht nur die Bleche vor dem unzulässigen Metallansatz an den Rändern, sondern verhindern auch das übermäßige Ansetzen des Niederschlagsmetalles an den Zuleitungskontakten K K₁.

Eine ähnliche Anordnung haben sich K. WIRTH und E. ROSKOTHEN, Ludwigshafen a. Rh., schützen lassen¹⁾ zu dem Zwecke, Bleche ohne Zuhilfenahme von Abstandsreglern auf ihrer ganzen Fläche zu galvanisieren.

Nach Ansicht dieser Erfinder haben Abstandsregler, auf die wir in dem nachfolgenden Absatz noch näher eingehen, u. a. den Nachteil, daß die Anoden stellenweise verdeckt werden. Ferner sollen durch das Anpressen der Abstandsreglerspitzen an die Kathode auf der Fläche kleine, nicht galvanisierte Stellen verbleiben, wenn, wie dies vielfach der Fall ist, das Verschieben der Bleche vergessen wird. Abb. 490 und 491 zeigen die hierbei benutzte Vorrichtung. Das Verfahren umfaßt folgenden Patentanspruch:

„Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß auf im Bade liegenden Holzbalken winklige Körper aus nichtleitendem Material, wie Glas, Porzellan, angeordnet sind, auf denen das zu galvanisierende Blech mit seiner Unterkante aufliegt, und daß auf der einen Seite dieser Körper und anschließend an sie in den Holzbalken ein Holzrahmen drehbar eingesetzt ist, auf dem der lose Rahmen für die eine Anodenplatte aufliegt, und der außerdem oben Halter für diesen Anodenrahmen sowie für das zu galvanisierende Blech aufweist.“

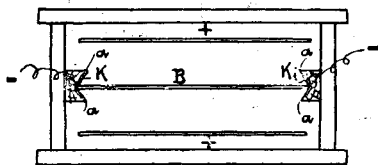


Abb. 488.

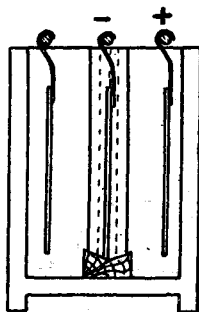


Abb. 489.

¹⁾ DRP. 196665 vom 16. 3. 1907.

sierende Blech trägt, während an der anderen Seite dieser Körper ein loser Rahmen für eine zweite Anodenplatte sich anschließt, der oben durch geeignete Halter in seiner Lage gesichert ist.“

Nach dem Zusatzpatent DRP. 204307 wollten C. LEBERT und E. ROSKOTHEN eine weitere Vereinfachung dieser Vorrichtung dadurch erreichen, daß die beiden Anoden für jedes Bad in einem festen Rahmengestell befestigt werden, an welchem sich auf der einen Seite ein drehbarer Holzrahmen mit Glasstiften befindet. Der

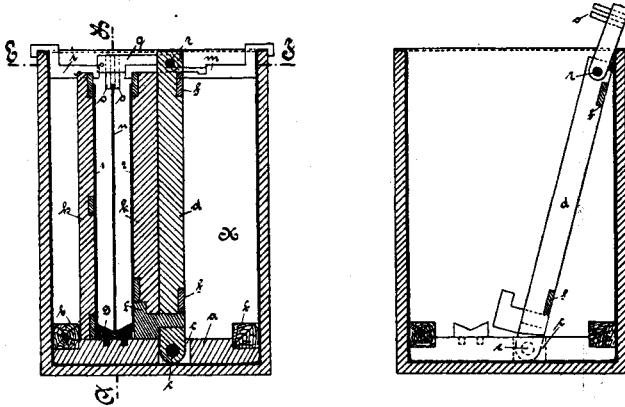


Abb. 490.

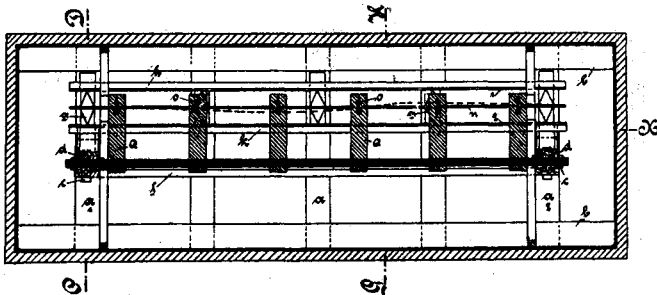


Abb. 491.

lose Boden dieses Rahmengestelles, auf welchem die winkligen Porzellankörper angebracht sind, soll durch einen Schraubenmechanismus auf- oder abwärts bewegt und in bestimmten Höhen durch zwei kurze Holzstücke, welche sich in bajonettartige Einschnitte von vier am Rahmengestell befestigten Brettern legen, unterstützt werden. Auf diese Weise soll es ermöglicht werden, mit der gleichen Einrichtung beliebig breite Bleche unter Berücksichtigung der notwendig gleichen Abstände von den Anoden plattieren zu können (Abb. 492–494).

Der Patentanspruch lautet wie folgt:

„Ausführungsform der Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Blechen nach Patent 196665, dadurch gekennzeichnet, daß der die Bleche tragende Boden mittels eines Schraubenmechanismus auf- und abwärts bewegt und in bestimmten Höhenlagen durch Rahmenschenkel, welche sich in mit bajonettartigen Einschnitten versehene Holzleisten hineinlegen, unterstützt werden kann.“

Einen anderen Weg zur Festhaltung der zu galvanisierenden Bleche hat die Elektrolytische Glanz-Verzinkerei G.m.b.H., Berlin, eingeschlagen¹⁾, in-

¹⁾ DRP. 210719 vom 13. 10. 1908.

dem sie auf und ab bewegliche Tragkörper benutzt, die im unbelasteten Zustand im Bade schwimmen und seitlich zwischen zwei senkrecht stehenden Balken geführt werden. Die hierbei benutzte Anordnung geht aus Abb. 495 hervor.

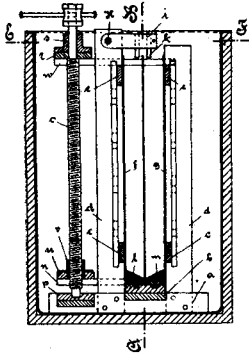


Abb. 492.

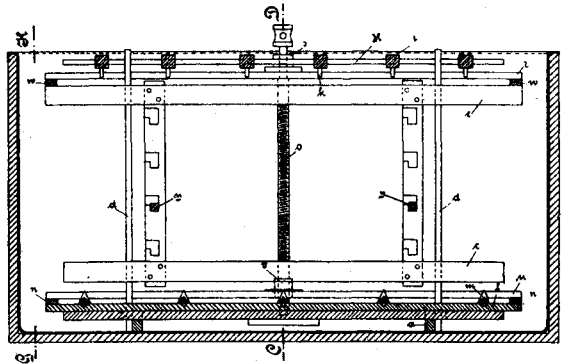
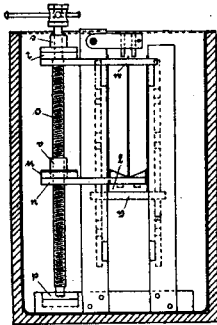


Abb. 493.

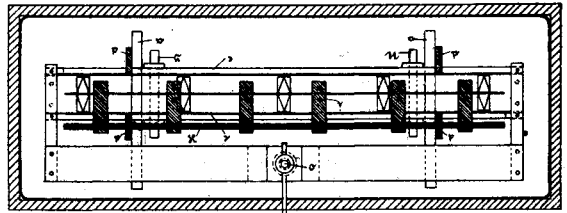


Abb. 494.

Die Patentansprüche lauten:

1. Vorrichtung zum Feststellen der zu galvanisierenden Waren im Elektrolysierbehälter mittels eines auf- und abbeweglichen Tragekörpers, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Unterstützung dienende Körper freiliegt, so daß er im unbelasteten Zustand schwimmt, aber zwischen zwei senkrechten Balken geführt wird, an die er in der gewünschten Höhenlage angepreßt wird.

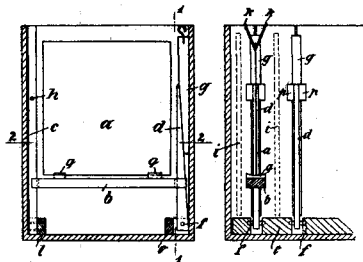


Abb. 495.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der eine Führungsbalken fest, der andere als Keil ausgebildet und drehbar angeordnet ist, und daß durch einen zweiten Keil, der sich an den ersten anlegt, die Feststellung des Tragebalkens erfolgt.

Ein einfacher, jedoch sehr zweckmäßiger Halter zum Tragen der zu galvanisierenden Blechtafeln wurde der „Phoenix“ Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb, Abteilung Westfälische Union, in Nachrodt i. W., geschützt¹⁾, der

eine möglichst schattenfreie, d. h. möglichst gleichmäßige Galvanisierung der Bleche auf ihrer ganzen Fläche ermöglicht. Wie aus Abb. 496 hervorgeht, besteht der Halter für die Bleche aus einem Draht- oder Rundeisengestell, das mit als Doppel-

¹⁾ DRP. 302467 vom 8. 12. 1916.

schenkel ausgebildeten Armen versehen ist, welche die Blechtafel zwischen den beiden Schenkeln tragen. Die Anordnung ist hierbei so getroffen, daß der eine Schenkel der doppel-schenklig ausgebildeten Halterarme mit Ausbuchtungen oder Vorsprüngen versehen ist, die als Stützpunkte für die zwischen den beiden Schenkeln der Halterarme liegenden Blechtafeln dienen. Dieselben haben somit auf der Oberseite überhaupt keinen Berührungspunkt mit dem Halter. Sie stützen sich nur an den Kanten oder an der Rückseite gegen die Ausbuchtungen oder Vorsprünge der Halterschenkel ab, so daß sie auch hier nur ganz wenige Berührungspunkte mit dem Halter haben.

Patentansprüche:

1. Halter für Galvanisierungsvorrichtungen zum Tragen der zu galvanisierenden Blechtafeln u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß die Halter (26) für die Blechtafeln aus einem Draht- oder Rundeisengestell bestehen, das mit als Doppelschenkel ausgebildeten Armen versehen ist, welche die Blechtafeln zwischen den beiden Schenkeln tragen.

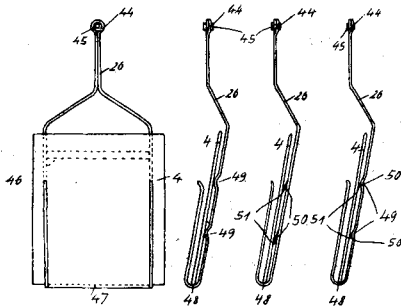


Abb. 496.

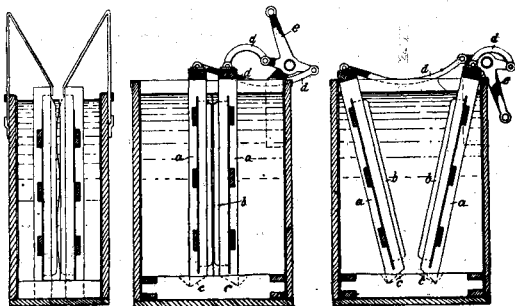


Abb. 497.

2. Halter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der eine Schenkel der doppel-schenklig ausgebildeten Halterarme mit Ausbuchtungen (49) oder Vorsprüngen (50) versehen ist, die als Stützpunkte für die zwischen den beiden Schenkeln der Halterarme liegenden Blechtafeln dienen.

Zwecks bequemer Einführung der zu galvanisierenden Bleche und leichter Entfernung derselben aus dem Bad hat die Columbus Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.¹⁾, sich eine Vorrichtung schützen lassen, bei der zum seitlichen Abstützen der Kathoden kantige, zweckmäßig aus Glas herzustellende Leisten benutzt werden, die, auf den Anoden senkrecht herablaufend, in angemessenen Abständen derart anzubringen sind, daß sie einander paarweise mit geringem Zwischenraum gegenüberstehen und der Kathode ihre Schneiden zuwenden. Die Kantenpaare sichern die Bleche vollkommen in ihrer Stellung und bieten ihnen beim Einsetzen keinen Widerstand, lassen sie vielmehr mit Sicherheit ungehindert bis auf den Boden hinabgleiten, sobald sie einmal in den Zwischenraum zwischen den beiderseitigen Führungskanten eingeführt sind.

Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche, die durch die Abb. 497 deutlich werden.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Galvanisieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke des seitlichen Abstützens der Kathode kantige, zweckmäßig aus Glas hergestellte Leisten in angemessenen Abständen senkrecht derart angebracht sind, daß sie paarweise in geringen Zwischenräumen einander gegenüberstehen und der Kathode ihre Schneiden zuwenden.

¹⁾ DRP. 209568 vom 4.10. 1907.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke des leichteren Einführens der Bleche die Glasleisten am oberen Ende schmaler sind, so daß sich der Zwischenraum zwischen jedem Kantenpaar nach oben erweitert, und daß sich an das obere schräge Ende der Führungskanten in gleicher Richtung fortlaufende Verlängerungsstücke anschließen, die über die Anoden und über das ganze Bad emporragen und aus Metall bestehen können.

3. Ausbildung und Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasleisten mit den Anoden verbunden sind und sich mit diesen um deren untere Längsachse ausschwenken lassen.

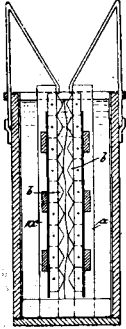


Abb. 498.

Dieses Verfahren hat später noch eine Verbesserung erfahren, weil bei den vorgesehenen kantigen Leisten unnötig viel von der Oberfläche der Bleche durch die Schneiden der Leisten verdeckt wird.

Dieser Übelstand wurde durch die Anordnung zickzackförmiger Schneiden vermieden, wie sie Abb. 498 zeigt.

Das Patent für diese Vorrichtung zum Galvanisieren von Blechen¹⁾ umfaßt folgenden Patentanspruch:

„Vorrichtung zum Galvanisieren von Blechen nach Anspruch 1 des Patents 209568, dahingehend abgeändert, daß die Schneiden der den Abstand der Kathode von den Anoden sichernden Leisten zickzackförmig eingeschnitten sind.“

A. KNEPPER, Brüssel²⁾, will gleichmäßige Überzüge auf Blechen dadurch erhalten, daß er sowohl die Bleche als auch die Anoden durch stromzuführende Bürsten, die durch isolierende Hüllen gegen den Stromdurchgang zum Elektrolyten geschützt sind, ständig bürstet, woraus sich folgende Vorteile ergeben sollen:

1. Anwendung eines Elektrolyten, dessen chemische Zusammensetzung in weiten Grenzen veränderlich sein kann.

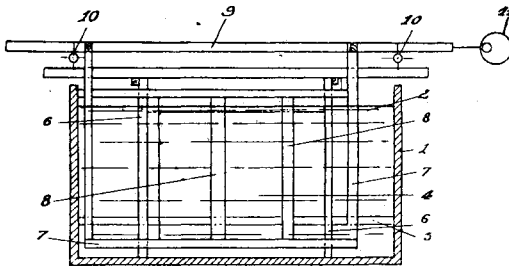


Abb. 499.

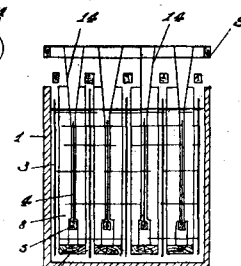


Abb. 500.

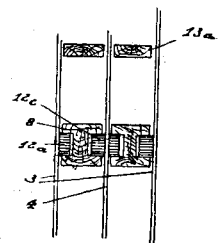


Abb. 501.

2. Anwendung einer beliebigen Stromdichte.
3. Bei der elektrolytischen Verzinkung Anwendung von gewalztem Zink oder Zinkbarren in Stangen oder ungeschmolzenem Zink. In gewissen Fällen sollen sogar bisher für die Galvanisierung untaugliche Abfälle, wie Zinkblechdachabfälle und Zinkkörner von Feuerverzinkereien oder Zinkschmelzen, benutzt werden können.
4. Der Abstand zwischen Anode und Kathode kann auf ein geringes Maß vermindert werden, wodurch der Stromverbrauch ebenfalls entsprechend herabgesetzt werden kann.
5. Die Stromverteilung ist für dünne Bleche besonders gleichförmig.
6. Anhaftende, biegsame, dehnbare Niederschläge von beliebiger Stärke. Die Gesamtanordnung gemäß der Erfindung zeigen die Abb. 499 bis 501.

¹⁾ DRP. 210041, Zusatzpatent zu DRP. 209568 vom 4. 10. 1907.

²⁾ DRP. 417397 vom 29. 3. 1924.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur elektrolytischen Erzeugung metallischer Schutzüberzüge auf Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromzuführung zu den Blechen durch leitende Bürsten bewirkt wird, die, nach Möglichkeit gegen den unmittelbaren Stromübergang zum Elektrolyten geschützt, gegen die Bleche eine Relativbewegung ausführen, während die Anoden entweder ebenfalls durch bewegte Bürsten oder durch starke Stromdichten bei Unterteilung oder teilweiser Abdeckung der Anodenflächen vor dem Verschmutzen gesichert werden.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bürsten von einer durch Holz oder anderes Isoliermaterial gebildeten Umhüllung so umgeben sind, daß nur ein geringer Raum zwischen dem zu verzinkenden Blech und der Isolierhülle vorhanden ist.

Während vorstehende Erfindung vornehmlich bei der elektrolytischen Verzinkung von Blechen anzuwenden ist, hat die Firma Remy, van der Zypen & Co., Andernach, ein Verfahren entwickelt¹⁾, das hauptsächlich zur Erzeugung von dünnen Zinnüberzügen auf Bändern und Blechen dienen soll. Man geht hierbei von feuerflüssig verzinnnten Blechen aus und benutzt den elektrolytischen Weg dazu, einen Teil des Zinnüberzuges anodisch abzutragen und mit dem abgelösten Zinn ein anderes galvanisches Blech zu verzinnen.

Das Verfahren umfaßt folgende Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von dünnen Zinnüberzügen auf Bändern oder Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß diese zunächst feuerverzinkt werden, und daß dann die Zinnschicht elektrolytisch so weit wieder entfernt wird, daß nur noch eine ganz dünne Zinnaufgabe auf dem Grundmetall vorhanden ist, worauf die durch die Entzinnung rauh gewordene Zinnoberfläche entweder rauh oder künstlich geglättet mit einem Lack, vorteilhafterweise in Verbindung mit einem Metallstaub, bedeckt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodisch bei der elektrolytischen Entzinnung abgeschiedene Zinn durch anodische Schaltung galvanisch auf ein anderes Blech oder Band wieder niedergeschlagen wird.

3. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für eine einseitige Abnahme des Zinns vom Blech oder Band nur auf einer Seite derselben als Kathoden geschaltete Zinnfänger angeordnet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathode ebenfalls Bleche oder Bänder angeordnet sind, die die von den feuerverzinnnten Bändern oder Blechen abgegebene Zinnmenge aufnehmen.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinnfänger wechselweise auch als Anode schaltbar sind.

Bei der automatischen Verzinnung von Blechen kommen im allgemeinen Tafeln von bestimmten Abmessungen in Frage, zu deren Aufnahme und Durchführung durch das galvanische Zinnbad man bisher meistens aus Rohr bestehende Rahmen benutzt hat. Die Stromzuführung zu den Blechtafeln erfolgte durch Fuß- und Bügelkontakte am oberen Ende des Rahmens. Hierbei mußten die Rahmen zum Zwecke des Einbringens des Bleches von der sie tragenden, sich im Zinnbad bewegend Transportvorrichtung abgenommen und aus dem Zinnbad entfernt werden, um nach erfolgtem Aufbringen des Bleches auf dem Rahmen wieder auf die Transportvorrichtung aufgehängt zu werden. Durch dieses notwendige Ein- und Ausbringen der Rahmen aus dem Zinnbad gestaltete sich das Einbringen der Bleche in die Rahmen sehr umständlich und zeitraubend, außerdem sind hierzu mehrere Arbeitskräfte erforderlich. Ein weiterer Nachteil besteht bei der bisherigen Rahmenausbildung darin, daß durch das stete Ein- und Ausbringen die Rahmen sehr bald zerstört werden und auch der Kontakt an der Stromschiene nicht derartig ist, daß eine gute Leitfähigkeit und dadurch eine einwandfreie Verzinnung gewährleistet sind.

¹⁾ DRP. 692123 vom 6. 2. 1938.

Die Hüttenwerke Siegerland A.-G. in Siegen¹⁾ vermeiden diese Nachteile in der Weise, daß die zu verzinnenden Bleche nicht mehr, wie bisher, außerhalb des Zinnbades in den Rahmen eingesetzt werden, sondern während des Durchlaufens der Rahmen im Zinnbad in diese von oben eingeschoben werden, und daß der Rahmen zu diesem Zwecke aus Winkelblechen besteht und an seiner oberen Seite offen ist. Hierbei sind die seitlichen Winkelbleche an ihrem oberen Ende zwecks besserer Einführung der Bleche etwas ausgeschweift. Außerdem ist der Abstand der beiden Seitenwinkel des Rahmens voneinander etwas geringer als die Breite der einzuschubenden Bleche, so daß das Blech federnd im Rahmen liegt und allseitig zum Zwecke einer guten Stromübertragung im Rahmen anliegt, wie dies aus Abb. 502 hervorgeht.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Verzinnen von Blechen im Fließverfahren unter Verwendung von Rahmen zur Aufnahme der Bleche, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche in die Rahmen während des Durchlaufs der letzteren durch das Bad ein- und ausgehoben werden.

2. Rahmen zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Blechwinkeln (2) geeigneter Stärke besteht, die an ihrem oberen Ende mit Ausschweifungen (3) versehen sind, wobei der Abstand der beiden Seitenteile des Rahmens voneinander etwas geringer ist als die Breite der einzuschubenden Bleche.

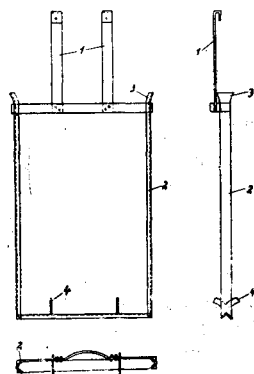


Abb. 502.

Während bei den bisher beschriebenen Aufhängungsarten bei der Blechgalvanisierung stets eine parallele Stromverteilung benutzt wird, besteht bei einseitiger Galvanisierung die Möglichkeit, mehrere Wannen hintereinander zu schalten oder auch die Wannen selbst in mehrere hintereinander gestellte Abteile einzuteilen, Einrichtungen, die naturgemäß nur für große Anlagen in Frage kommen. Der besondere Vorteil derartiger Anordnungen liegt in der Verwendung höherer Spannungen, wobei es im übrigen möglich ist, in einem anschließenden zweiten Arbeitsgang auch die beiderseitige Galvanisierung der eingehängten Bleche durchzuführen.

A. KNEPPER, Brüssel²⁾, macht von diesem Verfahren Gebrauch vornehmlich, um den am häufigsten vorhandenen Wechselstrom unmittelbar den Bädern zuzuführen und auf die gewünschte Spannung umwandeln zu können. Der Erfinder will auf diese Weise eine hohe Nutzwirkung und eine Verringerung der Anlagekosten erreichen. Das Verfahren umfaßt neun Patentansprüche, von denen die wichtigsten nachstehend aufgeführt sind:

1. Vorrichtung zum elektrolytischen Plattieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche in der nämlichen Plattierungswanne hintereinander geschaltet werden und gegen die folgende Anode mit der einen Fläche dicht anliegen, so daß sie einseitig plattiert werden, aber die verschiedenen Bleche in einem einzigen Stromkreis hintereinander geschaltet werden können und dadurch höhere Gleichstromspannung verwendet werden kann.

2. Verfahren zur Benutzung der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur beiderseitigen Plattierung der Bleche dieselben von Hand aus der Wanne herausgehoben werden, umgedreht und dann auf der anderen Seite plattiert werden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Verzinkungswannen nebeneinander gestellt sind, in denen der elektrische Strom in entgegengesetzter Richtung fließt, und die Wand zwischen beiden Wannen derart mit Öffnungen versehen ist, daß es möglich ist, die Bleche von einer Wanne zur anderen durchzudrücken, und so das Blech in der einen Wanne auf einer Seite und danach in der zweiten Wanne auf der anderen Seite zu plattieren.

¹⁾ DRP. 683765 vom 25. 5. 1938.

²⁾ DRP. 419747 vom 29. 3. 1924.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine von den beiden Plattierungswannen unterteilt ist, so daß in den einzelnen Unterabteilungen der elektrische Strom im entgegengesetzten Sinne durchgeht wie in der nicht unterteilten Wanne, aber die einzelnen Unterteilungen derart hintereinandergeschaltet sind, daß der elektrische Strom die nämliche Richtung wie die nicht geteilte Wanne hat.

8. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Verzinkungswanne zwei nebeneinander gelegene Reihen Bleche mit entsprechenden Anoden verlegt und dadurch die Scheidewände nach Anspruch 3, 4, 5 und 6 wegfallen, aber für jede dieser Reihen je eine Hälfte eines geteilten Wechselstromes verwendet, so daß in einer Reihe eine Seite, aber in der anderen Reihe die andere Seite plattiert wird.

4. Magnetische Aufhängung der zu galvanisierenden Bleche.

Wenn Eisen- oder Stahlbleche nur einseitig galvanisiert werden sollen oder die doppelseitige Galvanisierung in zwei Arbeitsgängen erfolgen kann, können die vorher beschriebenen Einhängenvorrichtungen durch Magnete oder Elektromagnete ersetzt werden, ein Weg, den die „Columbus“ Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., in Ludwigshafen a. Rh., vorschlägt¹⁾.

Hierbei werden die Bleche in zwei langgestreckten Bädern galvanisiert, von denen jedes für die Galvanisierung einer Seite der Bleche dient. Auf dem Boden der Bäder wird die Anode gelagert und mit dem positiven Pol die Stromquelle verbunden. Über der Wanne laufen Schienen, welche kleinen Fördergestellen als Führung dienen. An diesen Fördergestellen sind die Magnete mit nach unten gerichteten Polschuhen befestigt, so daß man, etwa mit Hilfe eines Drahtseiles ohne Ende, in der Lage ist, die zu galvanisierenden Eisen- oder Stahlbleche in gleichbleibender Entfernung von der Anode und mit gleichförmiger Geschwindigkeit kontinuierlich durch das Bad zu führen. Die Länge der Zellen wird in Verbindung mit der Bewegungsgeschwindigkeit so bemessen, daß ein einmaliger Durchgang des Bleches durch ein Bad für die Galvanisierung einer Seite ausreicht. Das zu galvanisierende Blech wird an einem Ende der Zelle an die Magnete angehängt und dann von diesen in das Bad befördert. Damit sich während der Galvanisierung keine Luft- bzw. Gasblasen an das Blech ansetzen, ist die Bahn, auf welcher die Magnetwagen laufen, am Anfang schräg gerichtet, so daß die Bleche schräg in das Bad hineingleiten. Ist das Blech am Ende der Zelle angelangt, so ist die Bahn, auf welcher die Wagen fahren, wieder derart angeordnet, daß das Blech aus dem Bad gehoben wird. Es wird alsdann von Greifern gefaßt, umgewendet, wieder von dem Magnet gefaßt und dann nach dem zweiten Bad befördert, wo die andere Seite in gleicher Weise galvanisiert wird.

Das genannte Patent umfaßt folgende Ansprüche:

1. Ein Verfahren bei der Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder -blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die den Strom zu der Kathode leitenden Kontakte zu Elektromagneten ausgebildet werden, welche gleichzeitig dazu dienen, das Kathodenblech im Bade der Anode gegenüber zu halten.

2. Bei einer Anordnung nach Anspruch 1 die Lagerung der Anoden am Boden einer langgestreckten elektrolytischen Zelle, durch welche hindurch die zu galvanisierenden Platten oder Bleche in waagerechter oder einseitig etwas erhöhter Lage dadurch über die Anoden hinweggeführt werden, daß die die Platten tragenden Magnete an Fördergestellen aufgehängt sind, welche auf über der Zelle angebrachten Schienen laufen.

Dieses Verfahren wurde verbessert²⁾, weil sich bei Ausführung desselben insofern Schwierigkeiten ergaben, als sich das mit dem galvanischen Überzug zu versehenende Blech wegen der meistens vorhandenen Wellen und Beulen nur auf einer

¹⁾ DRP. 112186 vom 26. 9. 1899.

²⁾ DRP. 113870, Zusatzpatent zu DRP. 112186.

sehr geringen Fläche an die Magnete anlegte und daß außerdem ein Zinkniederschlag auf den Polflächen der Magnete nicht zu vermeiden war, dessen Entfernung sich bei der erheblichen Anzahl der Tragstellen sehr umständlich gestaltete. Es wurde deshalb die Anordnung in der Weise geändert, daß die Magnete ausschließlich als Träger der Bleche benutzt wurden, während für die Stromzuführung besondere, federnde Kontakte angebracht wurden, welche zweckmäßig in der Nähe der Magnete und symmetrisch zu denselben angeordnet waren.

Patentanspruch:

‘ Eine Ausführungsform des Verfahrens und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl. nach Patent 112186, dadurch gekennzeichnet, daß neben den als Träger dienenden Magneten besondere Kontaktfedern für die Zuleitung des Stromes zu den Platten verwendet werden, zu dem Zwecke, einen Niederschlag auf den Polflächen der Magnete zu verhindern.

5. Abstandsregler für die Blecheinhängung in den Bädern.

Es ist bekannt und wurde bereits erwähnt, daß Bleche niemals völlig plan sind, besonders dann nicht, wenn sie vor der Galvanisierung verschiedenen vorbereitenden Arbeiten unterzogen werden. Sie sind dann meistens verzogen oder wellig, und es ist dann nicht möglich, besonders Bleche größerer Abmessungen derartig in die Bäder einzuhängen, daß sie überall von den Anoden gleich weit entfernt sind. Durch die bereits erwähnten seitlichen Führungsbalken oder durch die am Boden der Wannen angebrachten winkligen Aufsatzbalken lassen sich aber die Bleche in ihrer Länge gegenüber den Anoden ziemlich gut fixieren. Wählt man dann noch die Entfernung zwischen Anode und Blechoberfläche nicht zu klein, so wird auch bei nicht ganz planer Fläche der Bleche eine gewisse Gleichmäßigkeit bei der Plattierung zu erreichen sein.

Bei der fabrikatorischen Herstellung galvanisierter Bleche handelt es sich aber meist um Bäder, die mit hohen Stromdichten arbeiten, um in einem bestimmten Zeitraum tunlichst viele Bleche plattieren zu können. Je höher aber die angewendete Stromdichte ist, um so höher wird auch die Badspannung, die wieder von der Elektrodenentfernung bei gegebenem spezifischem Badwiderstand abhängt. Da für die Kosten der Elektroplattierung die Badspannung in erster Linie maßgebend ist, muß man notgedrungen dazu übergehen, die Elektrodenentfernung zwischen Anoden und Blechen auf ein Mindestmaß zu beschränken. Um bei derartig verringerter Elektrodenentfernung die notwendige Konstanz des Abstandes der einzelnen Flächenpartien der Bleche von den Anoden einzuhalten, bedient man sich sogenannter Abstandsregler. Man versteht darunter Vorrichtungen, die entweder zwischen die Bleche oder die Anoden eingefügt werden und aus nichtleitendem Material bestehen.

Man kann aber auch Abstandsregler in Stiftform in die Anoden selbst einsetzen oder hinter den beiderseits der zu galvanisierenden Bleche angebrachten Anoden in Rahmen befestigen.

Diese Rahmen können den Anoden genähert werden, wobei die Abstandshalter die Anoden durchdringen und, wie aus Abb. 503 und 504 hervorgeht, sich gegen die Bleche anlehnen.

Ein derartiger Weg war der „Columbus“ Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., patentiert¹⁾. Der Patentanspruch lautet:

„Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abstandshalter hinter den beiderseits des Bleches angebrachten Anoden an Rahmen (R) befestigt sind, welche in Parallel-

¹⁾ DRP. 144548 vom 18. 1. 1902.

führung den Anoden genähert werden können, wobei die Abstandshalter die Anoden durchdringen und sich gegen das Blech gleichzeitig anlegen.“

Bei einer weiteren Ausbildung dieses Verfahrens werden die mit Abstandsregler versehenen Anoden an einem Wagen aufgehängt, der oberhalb des Bades verschiebbar ist¹⁾. Es soll auf diese Weise eine lebhafte Bewegung des Elektrolyten erreicht

werden, da durch die Hin- und Herbewegung des Wagens eine lebhafte Zu- und Abströmung der Flüssigkeit zwischen den Anoden stattfindet (Abbildung 505, 506).

Während bei diesen Verfahren die Bleche stets senkrecht in die Bäder eingehängt wer-

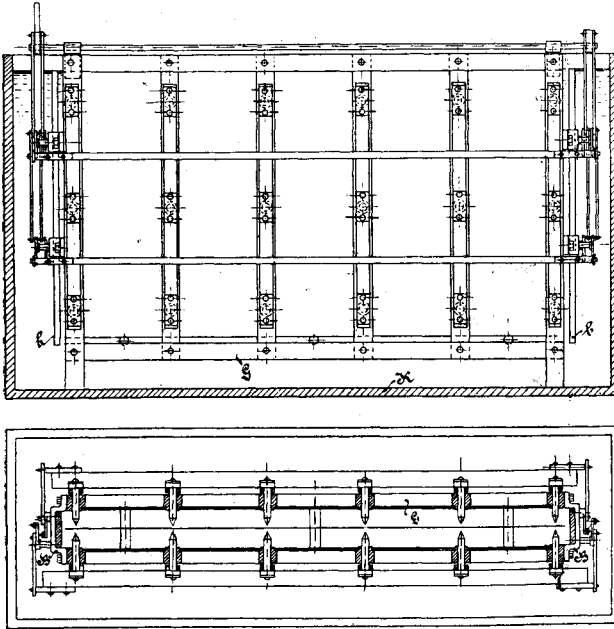


Abb. 503.

Abb. 504.

den, benutzen E. ROSKOTHEN und K. WIRTH, Ludwigshafen²⁾, eine Vorrichtung, bei der an einem Rahmengestell, wie in Abb. 507 gezeigt, sich freitragende und nur an den Enden gelagerte Abstandshalter als Auflagen für die Kathoden befinden, die abwechselnd mit den dazu parallel auf Winkelrahmen ruhenden Anoden in einer zur Waagerechten etwas geneigten Ebene eingebaut sind.

Patentanspruch:

„Vorrichtung zum galvanischen Plattieren von Blechen mit Abstandshaltern zwischen Anoden und Kathoden, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Rahmengestell sich freitragende und nur an

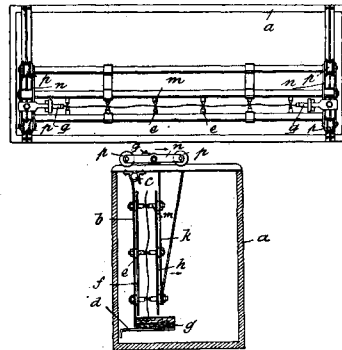


Abb. 505.

Abb. 506.

¹⁾ DRP. 150563, Zusatzpatent zu DRP. 144548.

²⁾ DRP. 182945 vom 18. 2. 1906.

ihren Enden gelagerte Abstandshalter (n, o) als Auflagen für die Kathoden abwechselnd mit den dazu parallelen, auf Winkelrahmen (k) ruhenden Anoden in zur Waagerechten etwas geneigten Ebenen eingebaut sind.“

Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß sich derartige Vorrichtungen in der Praxis eingeführt haben, da, abgesehen von der umständlichen Stromzuführung für die

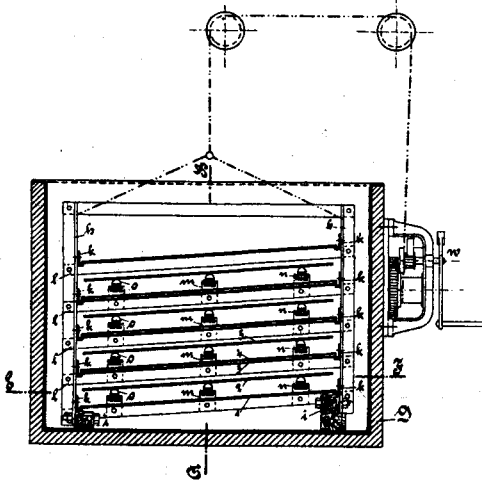


Abb. 507.

bleche, eine Verschiebung der ganz in der Badflüssigkeit liegenden Klemmen nur möglich ist, wenn die ganze Apparatur aus dem Bad herausgehoben wird. Weitere Nachteile bilden die bei der nahezu waagerechten Aufhängung der Bleche auf der Rückseite sich sammelnden Gasblasen und der in den Niederschlag einwachsende Anodenschlamm, der zu rauen Blechen führt. Infolge der natürlichen Abnutzung der Anoden besteht weiterhin die Gefahr, daß herabfallende Anodenstücke zu Kurzschlußbildung Veranlassung geben.

6. Halbautomatische Vorrichtungen zum gleichmäßigen Galvanisieren von Blechen.

Alle Ungleichmäßigkeiten, die durch wellige Bleche, durch höhere Randstromdichten, durch ungleiche Stromverteilung, infolge ungenügenden Kontaktes, durch nicht genügende Elektrolyterneuerung in unmittelbarer Nähe der zu galvanisierenden Bleche usw. eintreten, lassen sich am besten dadurch vermeiden, daß man die Bleche zwischen den Anoden in gleichmäßigem Tempo durch das galvanische Bad führt. Dadurch werden alle Partien gleichmäßig von den Stromlinien getroffen und die stellenweise eintretenden Unterschiede in der Stromliniendichte wirksam ausgeglichen.

Man benutzt für diesen Zweck vornehmlich trommelähnliche Aufspannvorrichtungen für die Bleche, deren Achse entweder senkrecht oder waagrecht angeordnet ist. Eine derartige Vorrichtung, wie sie in der Galvanotechnik als Ringbad bekannt ist, benutzt E. ECKER, Berlin¹⁾, und gibt als besonderen Vorteil den Wegfall der Abstandsregler, die gleichmäßige Stromverteilung und die ringförmige Anordnung der Kathode an, die eine Berührung mit den Anoden oder eine Veränderung des Abstandes von den Anoden unmöglich macht. Abb. 508 veranschaulicht dieses Verfahren.

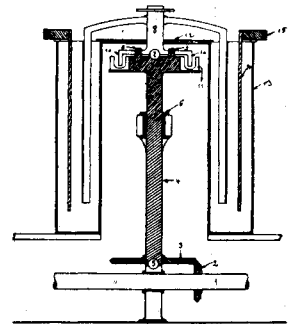


Abb. 508.

Patentanspruch:

„Verfahren zur Plattierung oder Herstellung von Blechen, gekennzeichnet durch die Benutzung von senkrechten, ringförmigen Behältern mit rotierendem Kathodenträger und mit einer durch die Achse des Ringes außerhalb des Bades geführten Drehungsachse.“

Eine größere Anzahl anderer Verfahren befaßt sich mit der Konstruktion ähnlicher Vorrichtungen, bei denen jedoch die trommelähnliche Apparatur zum Auf-

¹⁾ DRP. 340566 vom 12. 4. 1918.

spannen der Bleche waagrecht gelagert ist und sich in der Hauptsache durch die Art und Weise der Befestigung der Bleche, was sowohl auf mechanischem als auch auf magnetischem Wege erfolgen kann, voneinander unterscheiden. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten dieser Konstruktionen hier zu beschreiben, und wir beschränken uns deshalb darauf, lediglich die Patentnummern mit den dazugehörigen Ansprüchen anzuführen.

DRP. 294013 vom 31. 7. 1915 (Neumetall G.m.b.H., Berlin-Schöneberg).

Patentanspruch:

„Vorrichtung zur Herstellung eines galvanischen Überzuges auf Metallplatten, bei welcher die Platten an dem Umfang eines trommelartigen Rahmens eingespannt und durch Drehen der Trommel durch das elektrolytische Bad geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Rahmen aus einer Anzahl von Speichenpaaren besteht, an denen unter Federwirkung stehende Hebel mit Ausschnitten angelenkt sind, welche zum Einspannen der Platte dienen, die beim Austritt aus dem Bad durch Ausschwingen der Hebel infolge eines Anschlages selbsttätig aus dem Rahmen gelöst und im weiteren Verlauf der Drehung den weiteren Arbeitsvorrichtungen zugeführt werden.“

DRP. 305676 vom 28. 2. 1917 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentansprüche:

1. Galvanisierapparat zur Plattierung von Blechen mittels rotierender Trommel, dadurch gekennzeichnet, daß in deren Umfang Rahmen mit Auskehlungen vorgesehen sind, in welche sich die zu plattierenden Bleche einschieben.

2. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Trommel und Radkranz zwei voneinander unabhängige Teile bilden, von welchen der Radkranz unbeweglich ist.

3. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu plattierenden Bleche durch isolierende Federn, die außerhalb der Trommel befindlich sind, gegen die Trommel gedrückt werden.

4. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu plattierenden Bleche durch pneumatische Ansaugung gegen die Trommel angedrückt werden.

5. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu plattierenden Bleche durch rotierende Walzen gegen die Trommel gedrückt werden.

6. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Trommeln derart hintereinander angeordnet sind, daß die aus der ersten Trommel sich lösenden Bleche nach entsprechender Reinigung mittels geeigneter Vorrichtung der zweiten Trommel zugeführt werden können.

7. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung angebracht wird, die beim Übergang von der einen zur anderen Trommel die Bleche wendet.

8. Galvanisierapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktstreifen fest oder federnd auf der Trommel angebracht werden.

DRP. 365246, Zusatzpatent zu DRP. 305676 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentanspruch:

„Galvanisierapparat für Bleche, bei welchem die Bleche auf dem Umfang eines rotierenden Trommelrahmens eingespannt und durch unabhängig von der Trommel gelagerte Druckorgane (Federn, Kugeln u. dgl.) an die Trommel gedrückt werden, nach Pat. 305676, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromzuführung zu den Blechen vermittelnden Kontaktfedern unabhängig von der Trommel in einem besonderen Gestell gelagert sind.“

DRP. 366418 vom 29. 12. 1917 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Galvanisieren von Blechen, bei der die Bleche auf dem Umfang einer sich drehenden Trommel durch das Bad geführt werden, gekennzeichnet durch eine drehbare Welle mit mehreren Flügelpaaren, welche die Bleche nacheinander nach dem Verlassen der Reinigungsvorrichtung mittels aufklappbarer Halter ergreifen, auf den Umfang der Trommel drücken und nach Ablegen der Bleche sich an den Stirnseiten der Trommel vorbeibewegen.

2. Abänderung der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halter nicht klappbar, sondern fest mit den Flügeln verbunden sind und daß die Welle, an welcher

die Flügel sitzen, sich nicht ständig in gleichem Sinne dreht, sondern in die Ausgangsstellung zurückkehrt, nachdem ein Blech durch die Halter auf dem Umfang der Trommel abgelegt ist.

DRP. 368837, Zusatzpatent zu DRP. 305676 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentanspruch:

„Galvanisierapparat für automatische Plattierung von Blechen mittels rotierender Trommeln, auf deren Umfang die Bleche in Rahmen eingeschoben werden, nach Patent 305676, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche durch feste oder federnd gelagerte Kugeln oder Walzen oder einseitig belastete Hebelarme aus isolierendem Material gegen die Trommel gedrückt werden.“

DRP. 368838, Zusatzpatent zu DRP. 305676 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentanspruch:

„Galvanisierapparat für automatische Plattierung von Blechen mittels rotierender Trommel, auf deren Umfang die zu plattierenden Bleche festgehalten werden, nach Patent 305676, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche von Nocken gehalten und durch das Bad geführt werden.“

DRP. 368840, Zusatzpatent zu DRP. 305676 (M. SCHLÖTTER, Berlin-Wilmersdorf).

Patentanspruch:

„Galvanisierapparat für automatische Plattierung von Blechen mittels rotierender Trommeln nach Patent 305676, dadurch gekennzeichnet, daß die zu plattierenden Bleche mittels Elektromagnete gegen die Trommel angedrückt werden.“

DRP. 636490 vom 4. 4. 1935 (M. SCHLÖTTER, in Berlin).

Patentansprüche:

1. Vorrichtung mit umlaufender Trommel zum Plattieren von Blechen, bei welcher die Bleche während des Plattierens durch Elektromagnete in ihrer Lage gehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektromagnete während der Drehung der Trommel ein- und ausschaltbar sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektromagnete während der Drehung der Trommel sich selbsttätig gruppenweise ein- und ausschalten.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die selbsttätige gruppenweise Ein- und Ausschaltung der Elektromagnete durch einen auf der Trommelwelle angeordneten kollektorartigen Schaltkopf erfolgt.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die den kollektorartigen Schaltkopf mit den Magneten verbindenden Leitungen durch das Innere der hohl ausgebildeten Trommelwelle geführt sind.

5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaltkopf der Trommelwelle aus einzelnen mit den jeweiligen Magnetgruppen verbundenen, auf einem Teil ihres Umfangs unterbrochenen Schaltringen besteht, auf welchen Kontaktbürsten des Erregerstromkreises schleifen.

(Außerdem noch 19 weitere Ansprüche.)

7. Vollautomatische Vorrichtungen zum gleichmäßigen Galvanisieren von Blechen.

Zur Herbeiführung eines gleichmäßig starken Niederschlages auf Blechen oder Metallplatten kann man diese mittels eines endlosen Förderbandes durch das Bad hindurchführen, ein Verfahren, das der „Columbus“ Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.¹⁾, geschützt wurde. Hierbei wird ein am Boden des Bades sich fortbewegendes endloses Förderband, das von einem geeigneten Vorgelege angetrieben wird, benutzt, auf das die Bleche hochkant gestellt werden. Rechts und links angeordnete Rollen oder Scheiben halten hierbei die Bleche auf dem Förderband. Wenn auch nicht unbedingt erforderlich, so ist es doch vorteilhaft, auch diese Rollen oder Scheiben anzutreiben. Die Stromzuführung erfolgt durch senkrechte Ständer, die mit Kontaktfedern versehen sind.

Eine zur Ausübung des Verfahrens geeignete Vorrichtung zeigt Abb. 509.

Hierbei liegen am Boden des Badbehälters zwei Langhölzer a, welche die Lager für die Förderwalzen W tragen. Auf letzteren läuft mit der Rückseite das Förder-

¹⁾ DRP. 125597 vom 25. 3. 1900.

band b, welches über zwei in der Flüssigkeit laufende Führungsrollen in die Höhe geleitet wird und in mehr als Manneshöhe über dem Bade zurückläuft. Die eine der oberen, das Band tragenden Riemenscheiben dient gleichzeitig zum Antrieb desselben. Zur seitlichen Führung der das Bad durchlaufenden Blechtafeln dienen die aus isolierendem Stoff hergestellten Scheiben s, von denen eine Anzahl, z. B. je fünf, auf einer gemeinschaftlichen Achse befestigt sind. Letztere sind mit dem oberen Ende in dem Winkelleisen l gelagert. Da das Blech an denjenigen Stellen, welche gerade durch die Scheiben verdeckt sind, eine schwächere galvanisierende Wirkung erfährt, würden auf dem Bleche Streifen mit schwächerem Belag entstehen,

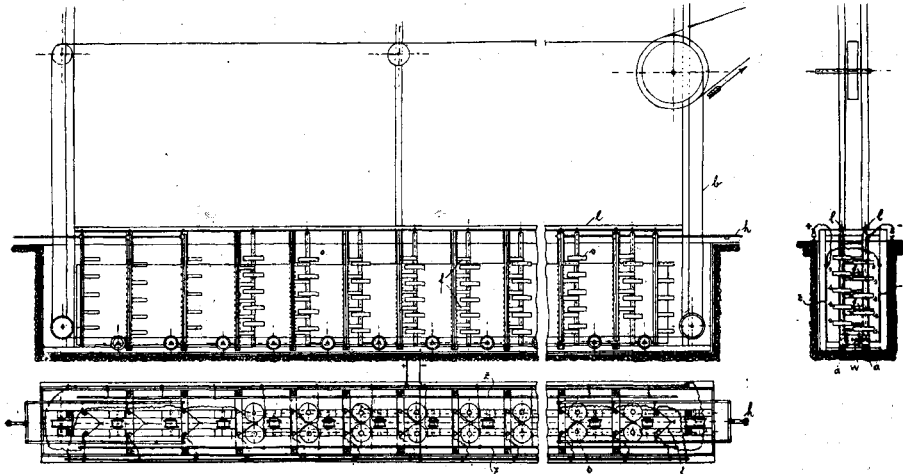


Abb. 509.

wenn die Höhenlage der Scheiben auf den verschiedenen Achsen die gleiche wäre. Dieselbe ist daher bei den einzelnen Führungswalzen gegeneinander versetzt, so daß nach und nach die ganze Blechtafel von ihnen bestrichen wird. Die Stromzuführung zu den Blechen geschieht durch die Federn f, welche bis auf die Stelle, mit der sie das Blech berühren, mit einem isolierenden Überzug versehen sind. An den Enden des Bades, wo die Blechtafeln hineingesenkt und wo das Blech herausgehoben wird, sind die hölzernen Pfosten, an welchen die Federn befestigt sind, drehbar angeordnet und miteinander durch Gelenke so gekuppelt, daß sie durch einen gemeinschaftlichen Handgriff leicht abgehoben und wieder angelegt werden können, damit einerseits die Federn beim Einsenken des Bleches nicht verbogen werden und andererseits ein Zerkratzen der Zinkoberfläche durch die Federn beim Herausziehen nicht stattfindet.

Patentanspruch:

Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisierender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittels eines endlosen Förderbandes, dadurch gekennzeichnet, daß das Förderband innerhalb des Bades über den Boden des Behälters geführt wird, wobei die auf dem Band hochkantig stehenden Bleche beiderseits von Führungswalzen gehalten werden.

Bei einer anderen ununterbrochen wirkenden Vorrichtung zum maschinellen Durchführen von Blechen durch galvanische Bäder werden diese nicht hochkantig, sondern in flacher Lage transportiert. Bei dieser Arbeitsweise der Aktiengesellschaft für Elektrochemie in Westhoven¹⁾ besteht die Blechgalvanisiermaschine,

¹⁾ DRP. 415146 vom 1. 8. 1924.

wie aus Abb. 510 hervorgeht, aus einem oder mehreren hintereinander stehenden Badkasten a, an welchen in bestimmten Abständen Walzenpaare b angeordnet sind. Zu einem Walzenpaar gehören zwei Metallwalzen oder eine Metallwalze und eine Gummiwalze, deren erstere mit dem Kathodenpol in Verbindung steht und dem Blech e auf der ganzen Tafelbreite eine sehr reichliche Stromzuführung bietet. Die Gummiwalze ist gewählt, um ein inniges Anschmiegen des Bleches an die stromführende Walze hervorzurufen und außerdem eine Beschädigung des Bleches zu vermeiden. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, werden die Bleche zwischen den beiden Walzenpaaren durch Führungsgabeln c aus Glas oder ähnlichem, nicht leitendem Material in der Weise geführt, daß die Bleche unterhalb des Elektrolyten zwischen der unteren und oberen Anode d den Niederschlag aufnehmen und gleichzeitig dem nächsten Walzenpaar zur Weiterbearbeitung übergeben werden.

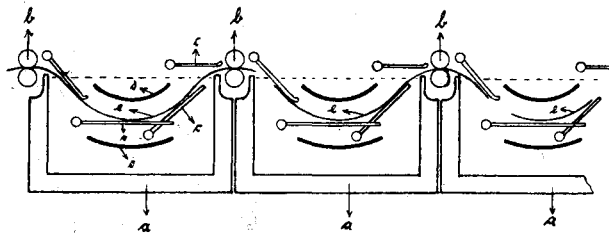


Abb. 510.

Patentanspruch:

Maschine zum galvanischen Plattieren von Blechen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleche in flacher Lage durch eine Reihe von Walzenpaaren, welche außerhalb des Elektrolyten liegen und mit dem Kathodenstrom verbunden sind, transportiert werden, während sie innerhalb der Elektrolyten durch Gabeln oder Stangen aus Glas oder anderem isolierenden Material Führung zwischen den Anoden erhalten.

Anstatt die Bleche in flacher Form von einem zum anderen Bade zu befördern, kann man sie auch durch geeignete an den Wannen angebrachte Schlitzte durch die Bäder führen, daß sie jeweils unter dem Badspiegel ein- und austreten, wobei besondere Hilfsmittel zur Abdichtung an den Ein- und Ausführungsstellen der Bleche verwendet werden. Das Verfahren soll u. a. geeignet sein, das Entzinnen von verzinnnten Blechen und die Reinigung und das Beizen von Blechen durchzuführen. Dieses Verfahren war A. E. BATTLE in Aldgate (England) patentamtlich geschützt¹⁾ und umfaßte folgende Patentansprüche:

1. Verfahren zur Durchführung von Blechen durch elektrolytische Bäder, insbesondere für Reinigungs- und Metallniederschlagsarbeit, dadurch gekennzeichnet, daß das als Anode oder Kathode in Einzelstücken zu behandelnde Blech an den Trögen, die das Bad enthalten, im Wege von Schlitzten so durchgeführt wird, daß es jeweils in das Elektrolytbad unter dessen Spiegel eintritt bzw. aus demselben austritt, wobei die Bleche durch die Schlitzte unter dem Anpressungszwang von Abdichtungsvorkehrungen hindurchgehen.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Ausrüstung der Schlitzte mit Klappen, Walzen oder ventilartigen Schlußleisten, die durch Federn angedrückt sein können und die Bleche unter Flüssigkeitsabschluß zwischen sich hindurchtreten lassen, wobei durch mechanisch angetriebene, angedrückt gehaltene Förderwalzen die Bleche hindurchzubefördern sind.

3. An der Vorrichtung nach Anspruch 2 die Anordnung der zur Schlitzabdichtung dienlichen Klappen derart, daß sie schildförmig verbreiterte Ansätze besitzen, die zur einseitigen Abdeckung der Bleche, um sie vor Elektrolytwirkung zu schützen, dienen.

¹⁾ DRP. 324473 vom 15. 6. 1915.

4. An der Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3 die Anordnung magnetischer oder elektromagnetischer Hilfsmittel, um die Bleche in dieser Anlage an den verbreiterten Klappenansätzen zu halten.

Einfacher wird die automatische Galvanisierung von Blechen, wenn man, wie beim Vernickeln von Zinkblechen üblich, die meist in 2 m Länge vorliegenden Bleche durch Lötten zu einem langen Band vereinigt, das in horizontaler Lage zwischen zwei horizontal gelagerten Anodenreihen durch die Bäder geführt wird. Zwischen der oberen Anodenreihe und dem darunter laufenden Blechband müssen Abstandsregler in Form von Holzrahmen eingebaut sein, damit abfallende Anodenstücke nicht Kurzschluß mit den Blechen bilden und das unzulässige Nähern der

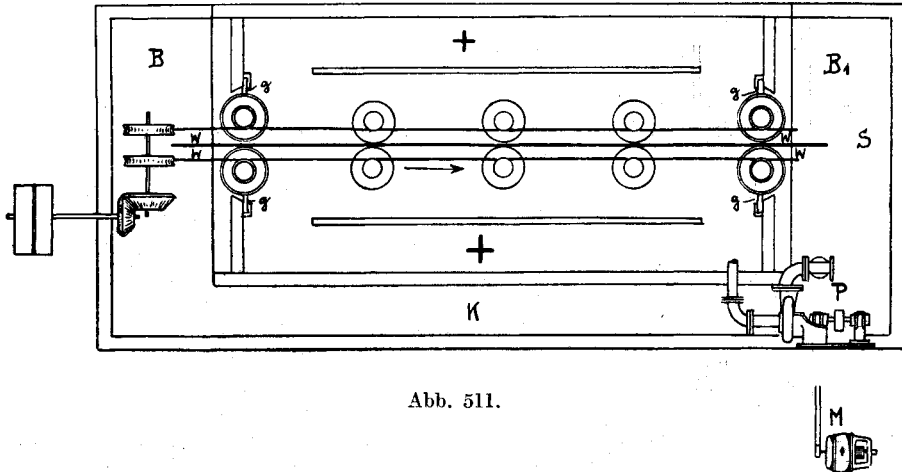


Abb. 511.

oberen Anodenreihe an das hindurchwandernde Blechband verhindert wird. Durch richtige Einstellung der Stromdichte unter Berücksichtigung der vorhandenen Badlänge und unter Anwendung des richtigen Durchzugstempos hat man es in der Hand, jede gewünschte Metallaufgabe in vollkommen gleichmäßiger Weise auf die Bleche aufzutragen.

Sind derartige Einrichtungen einmal getroffen, so ist es naheliegend, auch die Bleche im gleichen Tempo vor der Galvanisierung zu beizen, zu spülen oder sogar zu schleifen oder zu polieren und nach der Galvanisierung zu trocknen, zu kratzen, nachzupolieren usw., so daß man dadurch zu einem Höchstmaß rationeller und billiger Herstellung gelangt. Verfasser empfiehlt für solche Zwecke, die Badbehälter an beiden Seiten gemäß der schematischen Zeichnung (Abb. 511) zu schlitzen, die Schlitzte durch zwei zwangsweise gegeneinander laufende, mit Weichgummi umkleidete lange Walzen W möglichst dicht abzuschließen und zwischen diesen Walzen die Bleche aus dem Bade austreten zu lassen. Die Abdichtung der beiden Walzen gegen den Badbehälter selbst wird durch starke Gummistreifen G vorgenommen. Da es nicht zu vermeiden ist, daß beim Durchzug der Bleche durch die seitlichen Öffnungen trotz der Gummidichtung Badflüssigkeit in nicht unbedeutender Menge durchsickert, muß die ganze Anlage in einen genügend großen Auffangbehälter eingebaut sein, der in der Abbildung mit B B₁ bezeichnet ist. Dieser Behälter muß den Inhalt des Bades selbst aufnehmen können, damit die Badflüssigkeit auch bei vollständigem Auslaufen, wenn die Pumpe P, die durch den Motor M angetrieben wird, nicht arbeitet, darin Platz findet. Die beiden Teile B und B₁ dieses Auffangbehälters müssen durch den Kanal K miteinander in Verbindung stehen. Die

Pumpe P muß so bemessen sein, daß sie das durchsickernde Badquantum bei W W in gleichem Tempo, als es abläuft, wieder in den Badbehälter zurückfördern kann. Sowohl die mit Gummi umkleideten Walzen W, wie die im Badbehälter innen angebrachten Transportwalzen werden durch zwei Triebwerke, durch Kegelräder und Schneckenübersetzung angetrieben.

Die Bleche passieren im Sinne des eingezeichneten Pfeiles das Bad und können, bei S austretend, durch ähnliche Transportwalzenführungen in ein Spülgefäß und von da zu der Trockeneinrichtung weiter transportiert werden. Derartige Anlagen sind aber nur dort anwendbar, wo es sich um steife Bleche, wie Eisenbleche oder stärkere Messing-, Zink- oder Weißbleche o. dgl., handelt, welche nicht knicken oder sich verbiegen. Die Entfernung der Transportwalzen wird durch die Länge der Bleche bestimmt. Die Walzen sollen soweit aneinander gerückt sein, daß immer mindestens zwei Walzenpaare das Blech fassen, da im anderen Falle die Bleche nicht genau genug geführt werden und Störungen im Durchzug eintreten können.

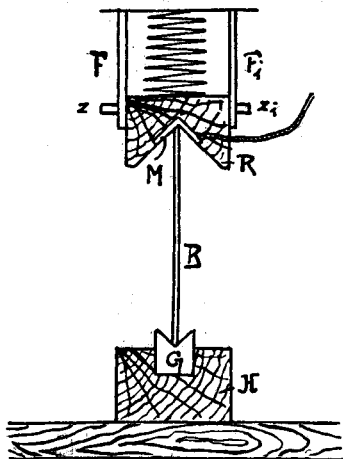


Abb. 512.

Die Führung der gleichhohen bzw. -breiten Bleche kann durch am Boden der Wanne befindliche Rinnen aus Holz oder Glas o. dgl. erfolgen. Als Stromleitung werden Schleiffedern benutzt, die von oben in das Bad eintauchen und ohne weiteres derart ausgebildet werden können, daß sie eine zusätzliche Führung der Bleche bewirken. An Stelle von einer Reihe derartiger Schleiffedern läßt sich die Kontaktgebung auch durch Metallwinkel erreichen, die gleichzeitig als Führungswinkel ausgebildet sind, die aber unbedingt in das Bad eintauchen und deshalb eine Schutzblende aus nichtleitendem Material erhalten müssen (Abb. 512).

Das Blech B wird hierbei von oben durch den Metallwinkel M, der in einem Holzbalken R eingebettet ist, federnd nach der Unterlage G aus Glas gedrückt. Die Glasrinne G ihrerseits ruht in einem Holzbalken H. Diese Glasrinne einerseits und der Holzbalken R andererseits sollen ungefähr das skizzierte Profil aufweisen und ergeben eine sichere Führungsrinne für die wandernden Bleche. Der Metallwinkel M wird mit einem flexiblen Kabel mit der negativen Zuleitung der Stromquelle verbunden. Der diesen Metallwinkel als Blende umgebende Holzbalken R ist an den Tragbändern F, F₁, die geschlitzt sind, federnd eingelagert durch die Stifte z z₁, so daß der Zuleitungskontakt M immer auf der Blechkante aufliegt. Eine derartige Anlage erscheint dem Verfasser als am geeignetsten für die vollautomatische Blechgalvanisierung, weil sie ohne besondere technische Schwierigkeiten durchführbar ist.

Bei derartigen automatischen Anlagen ergeben sich unter Umständen Schwierigkeiten beim Herausziehen der Blechtafeln, zumal diese im allgemeinen am Ende des Badbehälters noch durch Quetschwalzen zum Abstreifen des Elektrolyten laufen sollen. Da die Blechtafeln in verhältnismäßig kurzen Abständen, die oft nur wenige Millimeter betragen, durch das Bad gezogen werden müssen, kann mit Vorteil das Verfahren der Capito & Klein A.-G., Düsseldorf-Benrath¹⁾, Anwendung finden, bei dem erfindungsgemäß am Ende des Badbehälters eine Vorrichtung

¹⁾ DRP. 660306 vom 12. 8. 1937.

vorgesehen ist, welche die ankommenden Blechtafeln beim Verlassen der Fördervorrichtung erfaßt und diese mit erheblich größerer Geschwindigkeit als die Fördervorrichtung in eine Endstellung vorzieht, aus der sie bis zur Ankunft der nächstfolgenden Tafeln leicht herausgezogen werden können. Weitere Erfindungsgedanken bestehen in der Verwendung von mit dieser Fördervorrichtung zusammenarbeitenden Förderrollen zum Ausheben der Bleche und in der zweckmäßigen Ausbildung der Umschaltung von dem einen auf den anderen Antrieb. Näheres hierüber ergeben die Abb. 513 und die Patentansprüche.

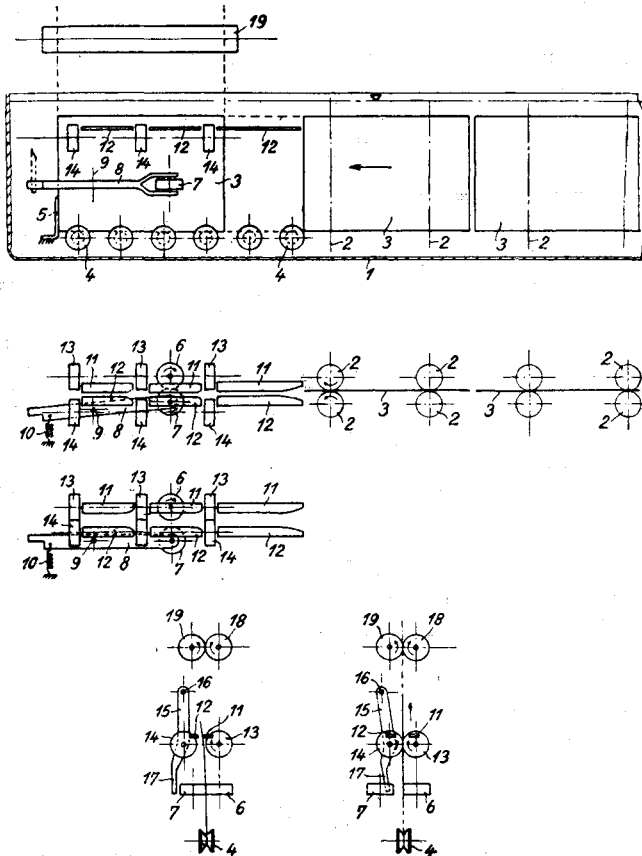


Abb. 513.

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zum Herausziehen von Blechtafeln aus galvanischen Bädern, gekennzeichnet durch eine am Ende des Behälters vorgesehene Vorrichtung (6, 7), welche die ankommende Blechtafel (3) beim Verlassen der Fördervorrichtung (2) erfaßt und diese mit erheblich größerer Geschwindigkeit als die der Fördervorrichtung (2) in eine Endstellung vorzieht, aus der sie bis zur Ankunft der nächstfolgenden Tafel (3) leicht herausgezogen werden kann.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorziehen der Blechtafeln (3) durch ein Rollenpaar (6, 7) erfolgt, welches im mittleren Teil der Blechtafeln (3) angreift und nach dem Erreichen der Endstellung (Anschlag 5) selbsttätig geöffnet wird.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ausheben der Blechtafeln quer zum Rollenpaar (6, 7) liegende Förderrollen (13, 14) vorgesehen sind, welche beim Erreichen der Endstellung (Anschlag 5) geschlossen werden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Schließen der Rollen (13, 14) das Öffnen der Vorziehrollen (6, 7) erfolgt, und zwar durch einen Ansatz (17) der Rollenlagerung, welcher mit einem Traghebel (8) der schwenkbar gelagerten Vorziehrolle (7) zusammenarbeitet.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3 für aufrecht das Bad durchwandernde Blechtafeln, dadurch gekennzeichnet, daß über den Förderrollen (13, 14) ein Walzenpaar (18, 19) zum Abquetschen des Elektrolyten von den Blechtafeln vorgesehen ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umstellung auf die Schließlage der Förderwalzen (13, 14) und den Antrieb entweder zwangsläufig oder gleichzeitig mit dem Einstoßen der Blechtafeln (3) erfolgt oder daß durch die herauszuhebenden Tafeln (3) die Umstellung mechanisch oder elektrisch eingeleitet wird.

Bei diesem kontinuierlichen Transport der Bleche durch die galvanischen Bäder hatte sich ein Verfahren der Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt¹⁾,

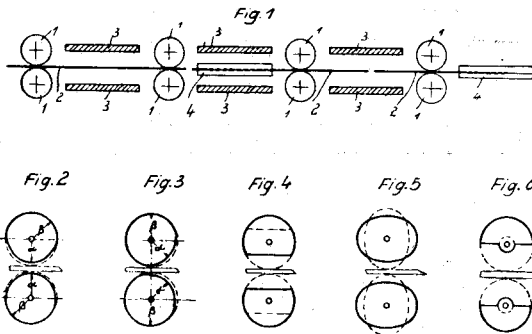


Abb. 514.

als vorteilhaft erwiesen, die zu galvanisierenden Blechtafeln nicht fortlaufend, sondern mit Unterbrechungen während der elektrolytischen Behandlung zu bewegen. Hierdurch sollen folgende Vorteile erzielt werden: partielle Strombedeckung der zu behandelnden Bleche und Verkürzung der Bäder und sonstigen Vorrichtungen. Diese Vorteile sollen dadurch erreicht werden, daß die zu behandelnden Bleche mit zeitlichen Unterbrechungen

durch die Bäder befördert werden, wobei die Anordnung z. B. in der Weise getroffen werden kann, daß zwischen je zwei diskontinuierlich vorschiebenden Walzenpaaren eine oder zwei Anoden angeordnet sind, welche z. B. eine partielle Galvanisierung von Blechen auf nur einer Seite oder beiderseitig im Rahmen des Anodenspannungsbereiches herbeiführen. Eine derartige Apparatur gestattet, die einzelnen Bleche oder Gruppen dieser, die galvanisiert werden sollen, elektrisch in Serie zu schalten, so daß die Stromquelle bei erheblich verringertem Strom mit hoher Spannung ausgelegt werden kann.

Die Transportwalzen können laut Abbildung 514, 2.-6. in der verschiedenartigsten Form ausgebildet werden, so daß ihr Eingriff für die Weiterbewegung der Blechtafeln verschieden zeitlich begrenzt ist.

Patentansprüche:

1. Einrichtung zur Herstellung von metallischen Überzügen auf Gegenständen, insbesondere auf Blechtafeln und -bändern, und zur Bewegung dieser Teile durch den Elektrolytbehälter mittels Walzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzen unrund ausgebildet sind, und zwar derart, daß sie den zu behandelnden Gegenstand nur mit zeitlichen Unterbrechungen weiterbefördern.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Hälften des Querschnittes der Walzen verschiedene Halbmesser aufweisen.

3. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere Sektoren des an sich kreisrunden Querschnittes der Walzen verschiedene Halbmesser aufweisen.

4. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die an sich runde Oberfläche der Walzen an einer oder mehreren Stellen abgeflacht ist.

5. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt der Walzen eine ovale, elliptische oder eine ähnliche unsymmetrische Form aufweist.

¹⁾ DRP. 689548 vom 9. 11. 1938.

6. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Förderwalzen aus Zylindern, z. B. aus Hohlzylindern, die entsprechende Ausschnitte aufweisen, bestehen.

7. Vorrichtung zur Herstellung von metallischen Überzügen auf Gegenständen, insbesondere auf Blechtafeln und -bändern, unter Verwendung der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 genannten Einrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände während des Transportes einzeln oder in Gruppen hintereinander geschaltet und mit einer Stromquelle verbunden sind.

8. Galvanisiermaschine nach RODECK¹⁾.

Für den Bau der Galvanisiermaschinen benutzte A. RODECK, Mailand, erstmalig eine Vorrichtung, bei der zwischen einer gewöhnlich feststehenden Anode und einer bewegten Kathode eine mechanisch bewegte Übertragungsvorrichtung aus einem Material eingeschaltet wird, das entweder von Natur aus leitend oder aber an der wirkenden Fläche leitend gemacht ist. Diese Vorrichtung erhält bei ihrer Verwendung zur Vermeidung eines elektrolytischen Bades einen porösen, nicht leitenden, als Elektrolytträger wirkenden Stoffüberzug und schmiegt sich in ihrer äußeren Form dem Profil des zu galvanisierenden Gegenstandes an. Der elektrische Strom geht bei diesem

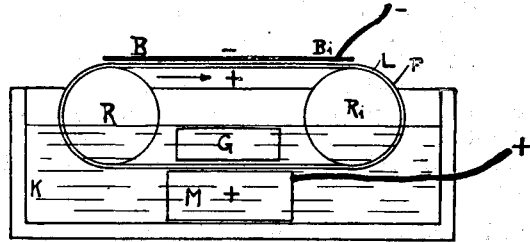


Abb. 515.

Verfahren von der Anode durch den porösen Stoff zur Übertragungsvorrichtung und von dieser zur Kathode über, wobei die auf der Übertragungsvorrichtung sich niederschlagende Menge Metall in jedem Moment genau gleich groß ist der von dieser Vorrichtung zur Kathode gehenden Menge, da die Stromstärke dieselbe ist. Man will bei diesem Verfahren nicht mehr gezwungen sein, die Anode selbst in jene Form zu bringen, welche dem Profil des zu galvanisierenden Gegenstandes entspricht, sondern die im Handel am billigsten erhältliche Form der Anode, wie z. B. Barren, Stangen, Bleche, selbst Abfälle verwenden können, indem man diese mit Stromanschluß versieht und gegen die Übertragungsvorrichtung preßt. Wenn es sich um die Galvanisierung von ebenen Flächen handelt, so erhält die Übertragungsvorrichtung die Form eines metallischen Bandes, welches mit einem Überzug zur Aufnahme der elektrolytischen Flüssigkeit versehen ist. Das Band läuft über Walzen und nimmt an einer Seite Metall von der ruhenden Anode ab, während es die gleiche Menge zur selben Zeit auf der anderen Seite an die Kathode abgibt. Diese führt eine Progressivbewegung aus, um sie ihrer ganzen Länge nach mit der Übertragungsvorrichtung in Berührung zu bringen. Während des Betriebes wird dem Stoffüberzug der Übertragungsvorrichtung erforderlichenfalls mittels Zuführungswalzen oder ähnlichen geeigneten Vorrichtungen die elektrolytische Flüssigkeit zugeführt, um den Feuchtigkeitsgrad des Überzuges konstant zu halten. Die hier benutzte Anordnung geht aus Abb. 515 hervor: In einem Elektrolytbehälter K liegt eine Anodenplatte M, die durch die Widerlagerplatte G gegen das über die beiden Rollen R R₁ geführte Mittelleiterband L, das außen mit Filz F belegt ist, gepreßt wird. Das auf seiner Unterseite zu plattierende Blech B wird mechanisch senkrecht zur Pfeilrichtung, also senkrecht zur Fortbewegungsvorrichtung des Mittelleiterbandes über den Mittelleiter transportiert und mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Der positive Pol der Stromquelle wird an die Anoden-

¹⁾ DRP. 249404 vom 30. 5. 1911.

platte M angeschlossen. Bei Stromdurchgang soll sich nun auf dem Mittelleiterblech, das aus Blei oder Eisen o. dgl. bestehen kann, auf der Außenseite des endlosen Bandes der Platte M gegenüber Niederschlagsmetall abscheiden. Beim Rotieren des Mittelleiterbandes kommt der mit dem Niederschlag versehene Mittelleiter zur Unterseite des Bleches $B B_1$ und wirkt nun als Anode. Da die Stoffumhüllung mit Elektrolyt getränkt ist, wird auf der Unterseite des Bleches $B B_1$ das Metall abgeschieden, und das Mittelleiterband verläßt bei B_1 das Blech ohne eigenen Metallbelag, den es inzwischen an das Blech abgegeben hat. Das Verfahren umfaßt fünf Patentansprüche, von denen wir die Ansprüche 1 und 2 nachstehend anführen:

1. Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Anode und Kathode eine mechanisch bewegte Übertragungsvorrichtung geschaltet wird, die aus beliebigem leitenden oder an der wirksamen Fläche leitend gemachten Material besteht und einen an sich bekannten porösen, durchlässigen, nichtleitenden, als Elektrolytträger wirkenden Stoffüberzug erhält.

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur elektrolytischen Metallniederschlagung auf Rohren, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen Kathode und Anode geschaltete und mit Stoffüberzug versehene Körper (Übertragungsvorrichtung) für die Metallniederschlagung an der Innenseite der Rohre die Form einer leitenden oder leitend gemachten Schnur (Draht, Kette, Seil, Band u. dgl. m.) erhält, welche an der Anode vorbei- und durch das Innere der Rohre hindurchgeführt wird.

9. Blechgalvanisierungsmaschine nach PFANHAUSER¹⁾.

Das hier benutzte Verfahren macht von der Erkenntnis Gebrauch, daß es möglich ist, mittels einer als Anode dienenden Bürste Metallniederschläge auf leitenden Gegenständen zu erhalten, und benutzt walzenförmige oder anders ausgebildete, mit Filz, Flanell, porösem Stein o. dgl. überzogene und der Form der zu galvanisierenden Gegenstände angepaßte Anoden, die paarweise übereinander angeordnet sind. Zwischen diesen Walzenpaaren oder Platten wird der zu galvanisierende Gegenstand, der mit dem negativen Pol einer Stromquelle in Verbindung steht, durch eine Transportvorrichtung, z. B. rotierende Transportwalzenpaare, hineingezogen und so bei Stromschluß völlig gleichmäßig plattiert. Es wird hierdurch ein maschinell arbeitendes Galvanisieren der Gegenstände gewährleistet, weil der Druck von den Walzen bzw. Platten, welche die Anoden unter dem nichtleitenden Material tragen, auf den mit dem negativen Pol leitend in Berührung stehenden Gegenstand an allen Stellen gleich groß ist, wodurch der Abstand zwischen Anode und Kathode und damit infolge des gleichbleibenden Widerstandes auch die Stromstärke immer gleichbleibt.

Bei Anwendung rotierender Walzen ist es auch angängig, mehrere derselben hintereinander auf das zu überziehende Blech wirken zu lassen, wodurch man bei gleichem Tempo für die Durchzugsbewegung des zu überziehenden Bleches eine stärkere Metallauflage erzielt bzw. bei gleicher Metallauflage die Durchzugsgeschwindigkeit erhöhen kann. Diese Einrichtung hat z. B. bei der Galvanisierung von Blechen gegenüber anderen bekannten Verfahren, bei denen die Bleche zwischen den planparallelen, feststehenden Anoden galvanisiert werden, den Vorteil, daß wirklich auf allen Teilen des zu galvanisierenden Gegenstandes die gleiche Metallmenge auf die Flächeneinheit aufgetragen wird, während nach den bisherigen Verfahren stets die durch Unebenheiten der Elektroden oder durch nicht ausreichend bewirkte Abstandsregelung näher gegen die Anodenfläche liegende Kathodenpartien eine stärkere Metallauflage erhielten. Auch die Ränder wurden bisher durch Streuung der Stromlinien stärker mit Metall belegt als z. B. die mittleren Partien.

¹⁾ DRP. 209 804 vom 23. 6. 1908; Langbein-Pfanhauser Werke A.-G., Leipzig.

Eine derartige Galvanisierungsmaschine besteht hauptsächlich aus folgenden Teilen:

1. dem Traggerüst, unter welchem sich der Schöpftrog mit dem Elektrolytvorrat befindet, aus welchem eine Pumpe den Elektrolyten zu den Zutropfrohren befördert,
2. dem System der Galvanisierwalzen, die paarweise übereinander in bestimmten Abständen angebracht und verstellbar sind,
3. dem System der Transport- bzw. Kontaktwalzen,
4. der Wasch-, Kratz- und Trockeneinrichtung, so daß die Bleche im galvanisierten blanken Zustand, trocken und versandbereit die Maschine verlassen.

Die eigentlichen Galvanisierungswalzen, die aus nichtleitendem oder aus einem in dem vorliegenden Elektrolyten unlöslichen Material bestehen, sind von einem Mantel umgeben, der im Stande ist, den Elektrolyten reichlich aufzusaugen. Zwischen der Walze und diesem Mantel befinden sich lösliche Metallanoden in Form von Blechzylindern. Ein geeignetes Umhüllungsmaterial für die Anoden sorgt dafür, daß der die Lösung aufnehmende Anodenmantel entsprechend der Abnutzung der Anoden stets an die Anodenflächen angepreßt wird, damit auch bei fast vollständigem Verbrauch des Anodenmaterials die Walzen noch rund laufen und die Reste der Anodenzyylinder getragen werden. Die Anodenwalzen werden sämtlich mit einer gemeinsamen Anodenleitungsschiene verbunden, die Kathodenzuleitung erfolgt durch die zwischen den Galvanisierwalzen liegenden Transportwalzen.

Zum Betrieb der Pumpe ist ein 1-PS-Motor ausreichend, während der eigentliche Antrieb der ganzen Maschine, einschließlich der Kratz- und Trockenwalzen, etwa 4 PS erfordert. Zur Kontrolle der Durchgangsgeschwindigkeit der zu galvanisierenden Bleche ist auf der Maschine ein geeichtetes, mit den Transportwalzen in Verbindung stehendes Tachometer angebracht, das anzeigt, mit welcher Geschwindigkeit in Metern pro Minute die zu galvanisierenden Bleche die Maschine passieren.

Eine bedeutende Komplikation erfährt die Konstruktion solcher Maschinen, wenn man Bleche gleichzeitig doppelseitig galvanisieren will. Die Stromzuführung für die oberen und unteren Walzenpaare muß in diesem Falle je für sich reguliert werden können. Man erreicht dies durch Einstellung der Walzenreihen, indem man die Möglichkeit hat, den Auflagedruck der aufsaugenden Umhüllung auf die Blechoberfläche zu variieren und damit die Stromstärke nach Wunsch einzustellen. Natürlich muß sowohl die obere Walzenreihe als auch die untere ein Amperemeter erhalten, welches den in der betreffenden Walzenreihe fließenden elektrischen Strom mißt.

Durch genügenden Zulauf des Elektrolyten von oben und unten hat man es dann mit Hilfe des variablen Auflagedruckes der Walzen für jede der beiden Seiten der Bleche in der Hand, den Strom so einzuregulieren, daß entweder eine ganz gleichmäßige Auflage beiderseitig oder eine verlangte Ungleichheit der Metallauf- lage der beiden Blechseiten erreicht wird.

Patentansprüche:

1. Einrichtung zum gleichmäßigen und raschen elektrolytischen Plattieren von flachen und profilierten Gegenständen mit Hilfe von mit porösen Nichtleitern überzogenen Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß diese Anoden auf maschinellm Wege, und zwar entweder in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung wie die zu plattierenden Gegenstände oder quer zu diesen bewegt werden.

2. Einrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Transportvorrichtung, welche den zu plattierenden Gegenstand durch die Galvanisiervorrichtung führt, diesem Gegenstand eine Geschwindigkeit erteilt, welche von der Bewegungsgeschwindigkeit der Anoden verschieden ist, wobei die Bewegungsrichtung des Gegenstandes der Bewegungsrichtung der Anoden gleich oder entgegengesetzt sein kann.

V. Elektrolytisches Überziehen von Rohren.

1. Vorteile des elektrolytischen Verfahrens und Anwendungsgebiete.

Das elektrolytische Überziehen von Rohren und rohrförmigen Gegenständen hat sich gegenüber den schmelzflüssigen und mechanischen Veredlungsverfahren ein großes Anwendungsgebiet erworben. Als Ursache dafür sind folgende Punkte zu nennen:

1. Die Metallersparnis, da man es mit Sicherheit in der Hand hat, die für die verschiedenen Anwendungsgebiete verlangten Metallaufgaben durch genaue Einregulierung der errechneten Stromstärken einzuhalten, und nur so viel Anodenmetall verbraucht wird, als man auf die Rohre niedergeschlagen hat.
2. Die Überzüge können in gleichmäßiger Stärke und mit glatter Oberfläche erhalten werden.
3. Die bei den schmelzflüssigen Prozessen auftretenden Metallverluste durch Oxydation und Legierungsbildung des Überzugsmetalls mit dem eingebrachten Metall werden vermieden.
4. Betriebsstörungen wegen Durchbrennens der Schmelzpfannen können nicht eintreten.
5. Es ist möglich, auch Metalle wie Nickel und Chrom abzuscheiden, die sich auf schmelzflüssigem Wege überhaupt nicht und durch mechanische Plattierung nur mit Schwierigkeiten und hohen Kosten auf andere Metalle aufbringen lassen.

Als Hauptanwendungsgebiete kommen in Betracht:

die Vermessung und Vertombakung von Eisen- und Stahlrohren für die Möbel- und Automobilindustrie, Zierstangen für Gardinen und Wandbehänge, die Vernicklung bzw. Vernicklung mit zusätzlicher Verchromung von Rohren für Treppengeländer, Bierdruckapparate, Büromöbel, Schutzrohre für Kochherde usw.,

die Verzinnung von Bleirohren für chemische Apparaturen, die Verbleiung und Stark-Verkupferung von Eisen-, Stahl-, Messing- und Kupferrohren gleichfalls für chemische Apparaturen,

die Verzinkung von Wasserleitungsrohren, Kesselrohren, Stahlpanzerrohren für elektrische Leitungen und Antennen, sowie Vitragen-Zugvorrichtungen.

2. Vorbereitungs- und Reinigungsprozeß.

Zur Erzielung einer einwandfreien Plattierung von Rohren und rohrförmigen Gegenständen ist, wie für alle zu galvanisierenden Gegenstände, Hauptbedingung, den Reinigungsprozeß in peinlichster Weise durchzuführen.

Rohre oder Stäbe aus Eisen oder Stahl, die mit einem dekorativen Überzug aus Messing, Tombak, Kupfer, Nickel und Nickel-Chrom versehen werden sollen, erhalten die zur Erzielung einer riß- und porenfreien Oberfläche erforderliche Bearbeitung durch Schleifen und Bürsten unter Verwendung von Spezial-Schleif- und Bürstmaschinen¹⁾).

Rohre aus Messing oder Kupfer, die vernickelt oder vernickelt-verchromt werden sollen, bedingen meist nur ein Vorpolieren, desgleichen Rohre aus Aluminium oder Magnesium, welche elektrolytisch oxydiert und gefärbt werden. Die Entfernung der Schleif- und Polierpaste oder des für diesen Prozeß verwendeten Öles und Schmir-

¹⁾ Als Lieferanten kommen in Betracht: Herminghausen-Werke Maschinenfabrik G.m.b.H., Hannover-Wülfel; Erste Offenbacher Spezialfabrik für Schmirgelwarenfabrikation Mayer & Schmidt, Offenbach/Main (nach DRP. 306088 vom 5. 12. 1916).

²⁾ Siehe S. 299.

gels geschieht durch Abkochen in Entfettungslauge, Anwendung von Tri oder Einhängen in ein elektrolytisches Entfettungsbad.

Für Rohre aus Eisen oder Stahl, die einen rostschützenden Überzug aus Zink oder Cadmium erhalten sollen oder welche für chemische Apparaturen verzinkt, verbleit oder stark verkupfert werden müssen, beschränkt sich der Vorbereitungsprozeß auf ein entsprechend langes Beizen in heißer verdünnter Schwefelsäure von etwa 10–15° Bé bei Anwendung einer Temperatur von 60–75° oder in verdünnter Salzsäure von 10–12° Bé bei Raumtemperatur. Soll schnell gebeizt werden, empfiehlt sich eine Erwärmung auf 60–70°.

Rohre aus Stahl mit hohem Kohlenstoffgehalt werden zweckmäßig einem kurzen Nachbeizen in verdünnter Salpetersäure, etwa 1 : 40, unterzogen, ehe der weitere Reinigungsprozeß durch mechanisches Kratzen mit Bürsten, Scheuern mit Sand oder durch Sandstrahlgebläse vorgenommen wird.

Eine sehr praktische und billige Reinigungs- bzw. Scheuermethode ist die vor Jahrzehnten von F. A. HERRMANN in die Praxis eingeführte und an vielen elektrolytischen Rohrverzinkungsanlagen bewährte Reinigung mittels einer Vorrichtung, bestehend aus einem auf einer Welle befestigten Spannfutter, wie an Drehbänken verwendet, und einem mit nassem Scheuersand gefüllten Kasten von entsprechender Länge. Das eingespannte Rohr wird durch Riemen- oder direkten Antrieb in Rotation versetzt und mit dem Ende durch eine einfache Vorrichtung geführt, welche das Schlagen verhindert. Nach 2–3 Minuten Rotationsdauer ist der durch den Beizprozeß gelockerte Zunder abgescheuert. Der Reinigungsprozeß kann dadurch beschleunigt werden, daß der die Rohrreinigungsmaschine bedienende Arbeiter während des Laufens des Rohres im nassen Scheuersand mittels einer Kratzbürste an dem Rohr entlangfährt. Durch Einführung einer Kratzbürste in das rotierende Rohr, die an einer entsprechend langen Stange oder einem Rohr befestigt ist, wird gleichzeitig die Innen-Reinigung bewirkt. Die Längsbewegung der Kratzbürsten kann natürlich auch durch mechanischen Antrieb erfolgen. Bei Handbetrieb beträgt die Leistung einer derartigen Maschine täglich bis zu 300 Rohren $\frac{3}{8}$ " bis 2" Durchmesser und etwa 6 m Länge.

Ist der Reinigungsvorgang beendet und sind die Rohre auf geeigneten Kontaktgestellen untergebracht, erfolgt ein Spülen in kaltem Wasser, Dekapieren in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, etwa 1 : 30, und nochmaliges Spülen in reinem, kaltem Wasser.

Bei Anwendung automatischer Galvanisierapparate geschieht das Spülen und Dekapieren direkt im Anschluß an den Reinigungsprozeß gleichfalls durch automatische Transportvorrichtungen.

3. Apparate zum Elektroplattieren von Rohren.

Für die Außenplattierung von Rohren in ruhenden Bädern weicht zweckmäßigerweise die Leitungsarmatur von derjenigen normaler Galvanisierbäder insofern ab, als die Kathodenschienen nicht zwischen, sondern über den Anodenschienen auf Isolierleisten montiert werden (Abb. 516). Durch diese Anordnung sind beim Einbringen der bis zu 8 m langen und nicht immer geraden, oft sogar gebogenen Rohre, selbst bei geringer Elektrodenentfernung, Kurzschlüsse mit Sicherheit zu vermeiden.

Für die gleichzeitige Außen- und Innengalvanisierung werden an die Isolierleisten die besonderen Anodenschienen für die Innenanoden seitlich befestigt. Mittels biegsamer Anschlußkabel, die je nach der Rohrlänge an die betreffenden Stellen der Kontakte geklemmt werden, wird der Strom zu der Innenanode eines jeden eingehängten Rohres geleitet. Die Verbindungsschienen der Anodenstangen

Holz oder Porzellan in entsprechenden Abständen versehen sind, damit eine Berührung mit den Rohrwandungen und somit Kurzschlußbildung verhindert wird. Auch die Bewicklung der Innenanode mit einer Hanfkordel, deren Stärke der Innenanode und dem Rohrdurchmesser angepaßt ist und die in auseinandergezogenen Windungen aufgelegt wird, hat sich gut bewährt und läßt auch eine Erneuerung des Elektrolyten im Innern der Rohre zu, die dadurch bewirkt wird, daß man die Innenanoden während der Plattierungsdauer mehrere Male in den Rohren hin und her schiebt, wodurch gleichzeitig auch die Berührungspunkte wechseln.

Zweckmäßig werden die Rohre während des Plattierprozesses auf den Kontaktgestellen verschoben und gedreht, damit sich der Niederschlag auf allen Stellen gleichmäßig stark bilden kann.

Um Handarbeit auszuschalten, was speziell für hohe Produktionen in Frage kommt, sind die verschiedensten Apparaturen zum maschinellen Bewegen und Verschieben der Rohre auf den Kontakten konstruiert worden, die sich in der Praxis mehr oder weniger gut bewährt haben.

Für die Außengalvanisierung, besonders für die Verzinkung von Isolierrohren, hat sich in USA. die Apparatur von L. POTTHOFF¹⁾ gut bewährt. Die gleichmäßig langen Rohre von etwa 3 m Länge werden durch Förderbänder, welche mit gegeneinander versetzten Spitzen oder Gabeln versehen sind, auf horizontal und im Winkel zur Transportvorrichtung angeordneten Kontaktbahnen über den Anoden bis zur Auswurfstelle geschoben bzw. gerollt, aus dem Badbehälter gehoben und in den Spülbehälter gebracht, von wo aus der Weitertransport zum Austrocknen durch Fördersterne bewirkt wird. Die Apparatur läßt sich auch für tiefe Bäder und senkrechte Anordnung ausführen.

Für gleichzeitige Außen- und Innengalvanisierung ist aber die Apparatur weniger gut geeignet, da die schwachen Innenanoden trotz guter Isolierung zur Kurzschlußbildung mit den Rohren neigen und die Kontaktzuführung an den Innenanoden nicht immer sicher sein dürfte.

Ein Galvanisierapparat für Rohre nach ähnlichem Prinzip ist G. A. BECKETT²⁾ patentiert. Die Förderbänder mit Spitzen oder Gabeln nach dem Patent von POTTHOFF sind ersetzt durch eine Reihe auf den Antriebswellen versetzt angeordneten Fördersternen, die mit in den Elektrolyten tauchenden Spitzen die Fortbewegung der Rohre auf den Kontaktbahnen bewirken. Die Ausbringung der Rohre erfolgt durch eine Vorrichtung ähnlich einem Paternosterwerk.

H. E. PUCKLITZSCH hat Patentschutz³⁾ auf eine Vorrichtung zur Elektroplattierung von Rohren und rohrförmigen Gegenständen erhalten, nach welcher die Zuführung der Rohre in den Badbehälter und das Auswerfen aus demselben selbsttätig vor sich geht und der Forttransport der Rohre während des Galvanisierprozesses in dem Badbehälter durch zwei gegeneinander laufende und mit entgegengesetzten Gewinden versehene Schraubenwellen erfolgt. Es ist nicht bekannt geworden, ob diese ziemlich komplizierte Apparatur sich im praktischen Betrieb bewährt hat.

F. WERTH, Mailand, wurde eine Vorrichtung zum Galvanisieren geschützt⁴⁾, bei welcher die geschlossenen Kontakthalter für die zu galvanisierenden Rohre auf endlos laufenden Bändern oder Ketten angebracht sind, deren Antriebswellen außerhalb der Badflüssigkeit liegen. Da bei dieser Ausbildung der geschlossenen Kontakte eine seitliche Einführung der Rohre in den Apparat vorgenommen werden muß, für die nicht immer der erforderliche Platz zur Verfügung steht, hat F. WERTH das Zusatzpatent Nr. 251 058 für eine besonders für tiefe Badbehälter geeignete Vor-

¹⁾ DRP. 181 425 vom 31. 3. 1905.

²⁾ E. P. 24 467 vom 14. 11. 1908.

³⁾ DRP. 244 190 vom 29. 10. 1910.

⁴⁾ DRP. 229 453 vom 26. 6. 1909.

richtung genommen, nach welcher zum Aufhängen der zu plattierenden Rohre Ketten mit nach außen vollkommen offenen Kontakthaltern benutzt werden, deren Schenkel ein nach beiden Seiten geschweiftes Profil besitzen, und wobei der obere Schenkel jedes Kontakthalters gleichzeitig den unteren Schenkel des nächsten Kontakthalters bildet. Damit die Rohre an der unteren Stelle der Kette nicht aus den offenen Kontakthaltern fallen können, sind Führungsbahnen angeordnet. Da beide Arten der Apparatur sich in der Praxis nicht einführen konnten, nahm F. WERTH das DRP. 257389¹⁾ auf eine Vorrichtung, bei welcher auf der mit den Kontakthaltern ausgestatteten Transportwelle zylindrische Anoden isoliert angeordnet sind, denen der Strom in gleicher Weise wie der Transportwelle durch Schleifkontakte zugeführt wird. Damit sich die Auflagestellen der Rohre auf den Kontakten ändern, erhalten dieselben eine schraubenflügelartige Form.

Mit der Apparatur der Firma Galvanostegie m.b.H., Frankfurt (Main)²⁾, ist in der Praxis bei mehreren Firmen gearbeitet worden. Die Ausbildung der zwecks Galvanisierung verschiedenen langer Rohre auf der Transportwelle verschiebbar angeordneten, geschlossenen Kontakthalter hat sich im allgemeinen bewährt, nur besaßen sie den Nachteil, daß sie zwischen den Anoden liefen und daher zwangsweise als Mittelleiter dienten, d. h. stellenweise anodisch und stellenweise kathodisch wirkten und eine seitliche Einführung der Rohre bedingten.

G. RÜCK³⁾, Frankfurt/Main, vermied die seitliche Einführung der Rohre dadurch, daß er auf der Transportwelle befestigte Kontaktscheiben mit Aussparungen verwendete und das Herausfallen der unten im Apparat befindlichen Rohre durch halbkreisförmige Führungsbahnen verhinderte.

Das A.P. 615940 vom 13. 12. 1898 von W. WRIGHT schützte eine in den Badbehälter einzubringende, während des Galvanisierungsprozesses rotierende Vorrichtung für eine größere Anzahl von Rohren zur gleichzeitigen Außen- und Innenplattierung.

Nach Ö.P. 21089 vom 1. 3. 1905 von W. PFANHAUSER wird zum Elektroplattieren von Rohren im Innern bei waagerechter oder senkrechter Anordnung derselben eine Wanderanode benutzt, deren Verwendung den Vorteil gleichzeitiger Elektrolyterneuerung und Beseitigung evtl. gebildeter Kurzschlüsse mit sich bringt. Bei größerer Elektrodenentfernung oder Führungsmöglichkeit der Innenanode außerhalb der Rohre kann die perforierte Schutzumhüllung der Anode entfallen. Für manche Zwecke (Innen-Verchromung von Zylindern usw.) hat die Anwendung der Wanderanode großen Wert erhalten.

4. Allgemeines über Stromverhältnisse.

Diese richten sich nach der Galvanisierart, der Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten und dem Durchmesser der Rohre. Für die Außenplattierung in auf 25–30° erwärmten und metallreichen Messing- und Kupferbädern kann mit einer Stromdichte von etwa 0,6–1 A/dm² gearbeitet werden, wobei eine Spannung von etwa 3,5–4 V anzuwenden ist. Im heißen, alkalischen, metallreichen Zinnelektrolyten ergeben sich fast die gleichen Strom- und Spannungsverhältnisse. Die Stromdichte im sauren Zinnbad kann auf etwa 1,5–2 A/dm² gesteigert werden bei der verhältnismäßig niedrigen Spannung von etwa 2–2,5 V.

Der Vernicklungsprozeß in auf etwa 40° erwärmten Badlösungen mit hoher Metallkonzentration läßt Stromdichten von 2–3 A/dm² bei Spannungen von 3,5–5 V zu. Für Verzinkung im sauren Bad mit hoher Konzentration und Temperaturen

¹⁾ DRP. 257389 vom 8. 12. 1911.

²⁾ DRP. 201926 vom 6. 4. 1907.

³⁾ DRP. 233109 vom 3. 12. 1909.

von etwa 30–35° erhöhen sich die anwendbaren Stromdichten auf 4–6 A/dm² bei 4–5 V Spannung.

Die verhältnismäßig niedrigen Badspannungen bei den erwähnten Plattierungen ergeben sich dadurch, daß für alle Prozesse die Fläche der eingehängten Anoden wesentlich größer ist als die der zu plattierenden Rohre. Mit bewegtem Elektrolyten, wie er sich durch die Verwendung von Bewegungsapparaten ergibt, lassen sich die anwendbaren Stromdichten noch steigern. Bei gleichzeitiger Außen- und Innenplattierung ist man hinsichtlich Einhaltung der Stromdichten von der Größe der Innenanoden und der erreichbaren Elektrolytzirkulation bzw. Elektrolyterneuerung abhängig.

Über die Zusammensetzung der Bäder befinden sich Angaben in den entsprechenden Kapiteln.

5. Verzinken von Rohren und großen Fittings.

Die elektrolytische Verzinkung eiserner Rohre besitzt den Vorteil, daß auch die Gewindestellen einen Zinküberzug erhalten, der diese im Material geschwächten Stellen gegen Korrosion schützt. Außerdem ist die Tatsache, daß sich nur im Material einwandfreie Rohre auch einwandfrei verzinken lassen, die Gewähr dafür, daß der Verbraucher nur Rohre tadelloser Beschaffenheit erhält. Verschiedene Marinebehörden verwenden das elektrolytische Verzinkungsverfahren direkt als Prüfverfahren für hochwertige Kesselrohre, weil sich nach der Verzinkung schlechte, undichte Stellen, Haarrisse usw. deutlich zeigen. Die Ausführung des Verzinkungsprozesses für die Außenflächen der Rohre bietet keinerlei Schwierigkeiten, und auch die Innenflächen lassen sich unter Beachtung der oben gegebenen Vorschriften gut verzinken. Bedingung ist aber, daß die einwandfreie Reinigung der Rohrflächen vorhergegangen ist, deren Beschreibung sich im gleichen Kapitel befindet.

Als eine halb- bzw. vollautomatische Einrichtung zur Verzinkung von Rohren hat sich der Rohrverzinkungsapparat nach F. A. HERRMANN¹⁾ (Abb. 517) bestens bewährt.

Dieser Apparat besteht aus einem ausgebleiten Holzbottich, in welchen der Elektrolyt eingefüllt wird. Angebracht sind in dem Behälter zwei oder mehrere muldenförmig ausgebildete Kontaktbahnen aus Kupfer, auf welchen die zu verzinkenden Rohre mittels Fördersternen, die auf einer Transportwelle befestigt sind, die durch eine Vorgelegewelle mit Umschaltbetrieb betätigt wird, senkrecht zur Längsachse hin und her bewegt werden. Unter den Kontaktbahnen befinden sich die Zinkplatten für die Außenverzinkung der Rohre, denen der elektrische Strom durch Kontaktstücke, die an Kupferschienen befestigt sind, übermittelt wird. Die Innenanoden erhalten den elektrischen Strom durch bewegliche Anschlußkabel mit Klemmkontakten zugeführt, die von der Anodenleitung durch biegsame Kabel gespeist werden, oder aber die Innenanoden werden mit Gleitstücken ausgestattet, die den elektrischen Strom von besonderen Kontaktschienen beziehen.

Die Kontaktbahnen, deren Anzahl sich nach der Gesamtlänge der zu verzinkenden Rohre richtet, sind verschieden hoch montiert, um eine sichere Entfernung des im Innern der Rohre entwickelten Wasserstoffs sowie noch im Innern enthaltener Luftblasen zu erreichen und eine gute Zirkulation des Elektrolyten zu erzielen. Auch sind sie schräg angeordnet, damit sich der Niederschlag auf der ganzen Länge ungehindert und gleichmäßig bilden kann.

Die senkrecht zur Längsachse hin und her gehende Bewegung der Rohre auf den Kontaktbahnen wird, wie schon erwähnt, durch Umschaltbetrieb der Vorgelege-

¹⁾ DRP. 231591 vom 3. 3. 1910.

welle mit Schneckenantrieb und Fest- und Losscheiben bewirkt, oder aber man treibt die Transportwelle direkt durch einen Elektromotor mit Reversiergetriebe an und läßt die Umsteuerung durch eine Schützensteuerung ausführen. Die Bewegung der zu verzinkenden Rohre um sich selbst ergibt sich durch Fortschieben bzw. Fortrollen auf den Kontaktbahnen und Zurückrollen bei erfolgter Umsteuerung. Da mittels dieser Vorrichtung eine sehr schnelle Bewegung und vor allen Dingen eine plötzliche Umsteuerung ermöglicht wird, stoßen sich die Wasserstoffbläschen mit unbedingter Sicherheit ab, und es ist infolgedessen möglich, mit sehr hohen Stromdichten und geringer Elektrodenentfernung, somit auch geringer Badspannung zu arbeiten und dabei einen weichen, glatten, gleichmäßigen und

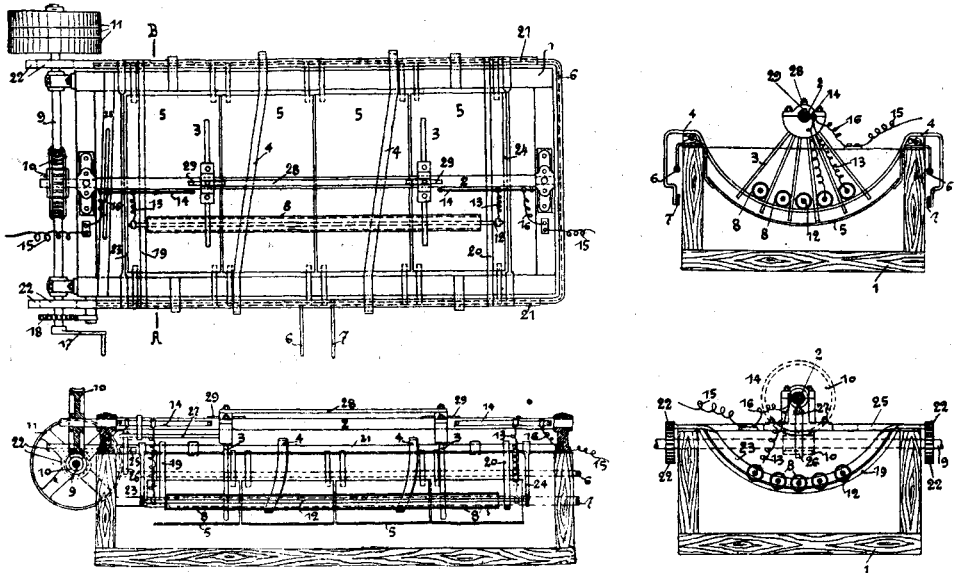


Abb. 517.

glänzenden Zinkniederschlag zu erzielen, der tadellos fest anhaftet. Die Innenanoden vollführen dabei eine Relativbewegung zu den Rohren. Durch die Ausbildung und Anordnung der Fördersterne ist ferner erreicht, daß zu gleicher Zeit und in derselben Vorrichtung Rohre der verschiedensten Längen und Durchmesser verzinkt werden können. Eine besondere Bewegung des Elektrolyten ist nicht notwendig, weil durch den Transport der Rohre eine gute Durchmischung erfolgt. Das Ein- und Ausbringen der zu verzinkenden Rohre erfolgt durch Ausdrehen der Bewegungsvorrichtung nach links und rechts. Man reguliert die Geschwindigkeit so ein, daß die Arbeiter bequem Zeit haben, die erforderlichen Handgriffe vorzunehmen. Außerdem ist bei der genannten Apparatur noch eine von Hand zu betätigende Auskurbelvorrichtung mit Sperrradgetriebe vorgesehen. Besondere Bewegungsvorrichtungen ermöglichen es, die Rohre auf den Kontaktbahnen in Richtung der Längsachse der Rohre zu verschieben, wie auch die Innenanoden während des Verzinkungsprozesses in den Rohren hin und her bewegt werden können. Schließlich ist man auch in der Lage, die Fördersterne und die Kontaktbahnen verschiebbar auszuführen. Wie der Apparat jeweils ausgebildet wird, richtet sich nach den gestellten Ansprüchen. Das System eignet sich gleich gut für kleine und ganz große Leistungen.

Sind die Rohre die zur Erzielung des erforderlichen Zinkniederschlags notwendige Zeit im Verzinkungsapparat geblieben, so läßt man die Fördersterne maschinell oder von Hand drehen und die Rohre in einen Auffangbottich fallen. Die Apparatur wird zurückgedreht und von neuem beschickt, während aus den verzinkten Rohren die Badflüssigkeit herausläuft und die Innenanoden entfernt werden. Die Badflüssigkeit gibt man wieder in den Badbehälter, und die Innenanoden werden weiter verwendet, bis sie aufgebraucht sind. Ist alle Badflüssigkeit aus den Rohren gelaufen, so bringt man dieselben von Hand oder automatisch durch eine Transportvorrichtung mit Fördersternen in einen Bottich mit kaltem Spülwasser, um die Badflüssigkeit abzuspielen, und hierauf in einen Bottich mit heißem Spülwasser, damit sie darin so viel Wärme aufnehmen, um das nach dem Entfernen aus dem Heißwasserspülbottich noch anhaftende Wasser zu verdampfen. Die Rohre können noch in einem Trockenkasten gesammelt werden, von wo dann der Abtransport erfolgt.

Wird nur eine Außenverzinkung der Rohre verlangt, so läßt sich der gleiche Apparat in einfacherer Ausführung (weil die Innenanoden und deren Stromzuführung fortfällt) sehr gut verwenden.

Zur Innen- und Außenverzinkung von Fittings und Rohrmuffen dienen Zinkbäder normaler Ausführung mit besonders angepaßter Leitungsarmatur unter Verwendung von sogenannten Universalhaltern. Letztere sind derartig praktisch ausgebildet, daß mit denselben ein bequemes Ein- und Umspannen von Fittings der verschiedenen Formen möglich ist. Die Innenanoden, bei kleinen Fittings in gleicher Weise wie für die Innenanoden bei der Rohrverzinkung isoliert, bei größeren Fittings ohne jede Isolation, werden ebenfalls durch Universalhalter getragen, soweit es das Gewicht der Fittings zuläßt. Im allgemeinen genügen für Fittings von $\frac{1}{8}$ " bis 4" nur drei verschiedene Größen. Die Stromzuführung für die auswechselbaren Innenanoden wird durch schwache, bewegliche Kabel mit Klemmkontakten von getrennten Stromschienen aus bewirkt. Die Einregulierung der für die Innen- und Außenflächen errechneten Stromstärken erfolgt durch Regulatoren mit Ampere-meter und Voltmeter. Um eine gute Durchmischung des Elektrolyten zu erreichen, wird ölfreie Luft von geringem Druck durch perforierte Bleirohre in den Elektrolyten eingeblasen. Rohrmuffen für Ölleitungsrohre wurden früher, obwohl der Zinküberzug nur als Dichtungsmittel dient, auf den Innen- und Außenflächen mit etwa 75 g/m^2 verzinkt, und zwar zuerst in einem alkalischen Vorverzinkungsbad und dann in einem sauren Nachverzinkungsbad. Es hat sich aber gezeigt, daß eine Auflage von nur $30\text{--}45 \text{ g/m}^2$ für die mit Gewinde versehene Innenfläche als Dichtung und Rostschutz genügt, so daß also auf die Verzinkung der Außenfläche verzichtet werden kann, wodurch der Verzinkungsprozeß einfacher und billiger wird. Fittings für Wasserleitungsrohre müssen Zinkauflagen von wenigstens 150 g/m^2 erhalten, während für andere Zwecke geringere Auflagen genügen.

6. Verzinken größerer Hohlkörper, Fässer o. dgl.

Die Verzinkung größerer Hohlkörper auf elektrolytischem Wege im Innern läßt sich mit gutem Resultat durchführen, sofern die Hohlkörper die Möglichkeit einer guten Reinigung bieten, keine scharfen Ecken vorhanden sind und die Einführung entsprechend geformter Anoden gegeben ist. Die Verzinkung der Außenflächen ist ohne weiteres gut ausführbar. Eiserne Fässer verschiedenster Größe und für die verschiedensten Zwecke werden in der Weise verzinkt, daß erst die Faßmäntel auf der Innen- und Außenfläche unter Anwendung getrennter Stromregulierung die erforderliche gleichhohe Zinkauflage erhalten, die Böden und Deckel für sich in einem separaten Bad verzinkt werden und dann dieselben mit den Mänteln durch Einrollen oder elektrische Schweißung die flüssigkeitsdichte Verbindung erhalten.

VI. Isolierung nicht aufzukohlender Flächen beim Einsatzhärten durch galvanische Niederschläge.

1. Einleitung.

Die Einsatzhärtung bezweckt, kurz zusammengefaßt, die Herstellung widerstandsfähiger Oberflächen an hochbeanspruchten Stahlteilen bei gleichzeitiger Erhaltung der Kerneigenschaften¹⁾. In den meisten Fällen wird es sich um Maschinenteile handeln, die im ganzen genommen ein Höchstmaß von Festigkeit aufweisen müssen, also keinesfalls spröde sein dürfen, wie z. B. Kurbelwellen, Ritzel, Lagersteine, Sperrklinken, Zahnräder, Klauen, Lagerbolzen usw. Fernerhin sind zu erwähnen Meß- und Bearbeitungswerkzeuge, bei denen gleichfalls extremste Härtegrade zur Sicherstellung der Verschleißfestigkeit erforderlich sind. Eine Bearbeitung durchgehend harten Rohmaterials bei der Formgebung wäre praktisch in den meisten Fällen unmöglich, zumindest unrationell. Die in Betracht kommenden Stahlsorten sollen an dieser Stelle nicht näher aufgezählt werden. Das Einsatzhärten erstreckt sich zum Teil auf legierte oder unlegierte Kohlenstoffstähle, in den meisten Fällen aber auf kohlenstoffarmen Einsatzstahl, bei dem also zu diesem Zwecke eine „Aufkohlung“ erforderlich ist. Die kohlenstoffarmen Stähle weisen oft weniger als 0,4% Kohlenstoff auf, wohingegen die zu härtenden Flächen Kohlenstoffgehalte von 0,8–1% erreichen sollen.

Die Aufkohlung kann mit Gas, Einsatzpulver, Paste oder Salzbadern geschehen. Während der Übergang von pulver- oder pastenförmigen Einsatzmitteln auf dünnflüssige Salzschnmelzen im Falle der ganzflächigen Härtung keine sonderlichen Schwierigkeiten mit sich brachte, erforderte er bei der zonenweisen Härtung jedoch eine Vervollkommnung der Isolierung der nicht zu härtenden Partien, die man früher oft durch Umpacken mit Lehm oder Asbest isolieren konnte. Jede Lockerung, Rißbildung oder Abbröcklung gab zu einem Übergreifen der Aufkohlung auf die bestimmungsgemäß frei zu haltenden Zonen Anlaß. Wirken schon Verunreinigungen dieser Isolierstoffe sehr störend bei der Handhabung der Schmelzbäder, so sind die Nachteile der geringen Haftfestigkeit und Genauigkeit der Abgrenzung und nicht zuletzt die Schwierigkeit der Austrocknung besonders ausschlaggebend gewesen für die Suche nach besser geeigneten Hilfsmitteln. Das Ziel wurde erreicht durch Auftragen galvanischer Schutzmetallüberzüge und das Freihalten oder nachträgliche Freilegen der aufzukohlenden Partien.

Die zur Isolierung benutzten Metalle mußten folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Schmelzpunkt über 1000°,
2. keine Neigung zur Legierungsbildung mit dem Stahl,
3. chemische Widerstandsfähigkeit gegen die Salzschnmelze,
4. leichte und wirtschaftliche Handhabung des Galvanisierungsprozesses,
5. sicheres Haften auf dem Stahl,
6. keine Neigung zur Kohlenstoffaufnahme.

Die ersten vier Eigenschaften waren bei den Metallen Kupfer und Nickel gegeben, deren galvanische Abscheidung in der üblichen Weise vorgenommen werden kann. Bezüglich der Kohlenstoffaufnahme ist festgestellt, daß Kupfer keinen Kohlenstoff aufnimmt, Nickel jedoch — auch in dicken Schichten — noch Kohlenstoff durchläßt. Mit Nickel allein ist also eine Isolierung nicht zu erzielen.

Die Haftfestigkeit der galvanisch aufgetragenen Metallniederschläge bei dieser mit starker Erhitzung verbundenen Beanspruchung ist abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit vor dem Einbringen in das galvanische Bad. Grundbedin-

¹⁾ G. ELSSNER: Duferrit-Mitt. 5 (1936) S. 69/96.

gung ist die Herstellung einer völlig fett- und oxydfreien Oberfläche. Alsdann entscheidet der Charakter des Bades bzw. der des daraus hervorgehenden Niederschlages über seine Eignung.

2. Allgemeines über die Ausführung.

Bei der praktischen Durchführung der Galvanisierung der oftmals kompliziert gestalteten Teile sind vor allem zwei Faktoren zu berücksichtigen,

1. die Streufähigkeit der Bäder,
2. die Struktur der Niederschläge.

Infolge der unterschiedlichen Stromlinienverteilung wird sich in zurückliegenden Partien weit weniger Metall abscheiden als an vorspringenden Ecken und Kanten. Ein Schutz gegen das Eindringen von Kohlenstoff wird nur dort geboten, wo eine genügend starke Schutzschicht vorhanden ist. Diese Ungleichmäßigkeit in der Niederschlagsverteilung nimmt im allgemeinen mit Erhöhung der Stromdichte zu, weshalb gut streuende Bäder und nicht zu hohe Stromdichten zu benutzen sind. Durch geeignete Hilfsanoden wird die Abscheidung auch an solche Stellen geleitet, die sonst wenig oder gar nicht von der Metallabscheidung überzogen werden.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß für jeden Metallabscheidungsvorgang eine Höchstgeschwindigkeit existiert. Ordnungsgemäße Ausbildung der galvanischen Niederschläge ist Vorbedingung. Lockere oder schwammige Metallüberzüge oder solche mit großer innerer Spannung, wie z. B. stark wasserstoffhaltige Nickelniederschläge oder zur Blasenbildung neigende Kupferschichten aus cyanidischen Bädern, sind für diese Zwecke unbrauchbar, da die dünnflüssige Schmelze an den undichten Stellen Zutritt zum Grundmetall finden würde, oder im Falle der Blasenbildung im Augenblick der Erhitzung ein Aufsprengen der Schutzschicht bewirkt.

Für die Kupferabscheidung in starken, spannungsfreien Schichten eignet sich am besten das sogenannte Kupfergalvanoplastikbad, eine stark schwefelsaure Kupfersulfatlösung. Leider ist eine unmittelbare Ausnutzung wegen der Eigenart des Eisens, sich in diesem Elektrolyten rein chemisch aufzulösen und dabei Kupfer in loser Form zur Ausscheidung zu bringen, nicht möglich.

Bei der Durchführung der Galvanisierung ist es daher zunächst erforderlich, einen Zwischenüberzug in einem solchen Bade herzustellen, das diese Eigenart nicht aufweist. Die gelegentlich vorgeschlagenen Kupferbäder mit Diäthylentriamin als Komplexbildner, das die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Eisen unterbindet, haben keine zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert, da die Niederschläge auf Eisen nicht festhaften.

Für den vorliegenden Zweck kann die Vorbearbeitung nur in einem cyanidischen Kupferbade oder in einem Nickelbade erfolgen. Die Zwischenschicht soll eine Stärke von etwa 0,003–0,004 mm aufweisen, wozu im 25–30° warmen cyanidischen Kupferbad bei 0,5 A/dm² Stromdichte oder im Nickelbad bei 1 A/dm² zirka 20 Minuten erforderlich sind.

Es empfiehlt sich nicht, im cyanidischen Kupferbad stärkere Niederschläge abzuscheiden oder bei Zimmertemperatur zu arbeiten, weil die Schichten verhältnismäßig viel Wasserstoff aufnehmen und beim Erhitzen im Salzbad zur Blasenbildung neigen. Dies gilt besonders für die Galvanisierung solcher Werkstücke, die an sich schon eine ziemliche Härte aufweisen. Da außerdem eine große Empfindlichkeit gegenüber geringstem Oxydanlauf besteht, wurde der Vorbearbeitung durch Vernicklung großes Interesse entgegengebracht. Man hat auch versucht, an Stelle der Verkupferung, die Vernicklung gleich in ganzer Stärke auszunutzen, die Resultate sind jedoch bei weitem nicht so sicher wie beim Einschalten einer Ver-

kupferung. Das Schichtwachstum der Kupfer- und Nickelniederschläge ist in Tabelle 11 im Teil IV zahlenmäßig zusammengefaßt.

Bei der Verkupferung stark profilierter Gegenstände richtet man sich bei der Bemessung der Galvanisierungszeit stets nach den am schlechtesten zu deckenden, also am weitesten zurückliegenden Partien. In cyanidischen Bädern ist der Unterschied in der Stromdichte an vorspringenden Partien nicht so groß als in sauren Bädern und in diesen ist er wieder in den Kupferbädern wesentlich größer als in den Nickelbädern. Leider läßt sich die Stromdichteverteilung nicht von vornherein angeben und in Rechnung setzen. Infolgedessen wird es oftmals darauf ankommen, die erforderliche Verlängerung der sonst üblichen Niederschlagszeiten praktisch zu ermitteln. Mit Bestimmtheit werden in extremen Fällen drei- bis fünffach längere Einhängenzeiten notwendig sein, wenn nicht durch Hilfsanoden eine bessere Gleichmäßigkeit erzielt werden kann.

3. Reinigung und Oberflächenaufräuhung.

Die Entfettung vor der Galvanisierung ist zu unterteilen in eine Vorreinigung mit Tri, Petroleum oder Lacklösungsmitteln, je nach Art der Verschmutzung, und eine endgültige Entfettung in elektrolytischen Entfettungsbädern oder von Hand durch Abbürsten mit einem Gemisch von Wiener Kalk und Bimsmehl.

Bei der Handentfettung mit vorstehenden Mitteln erzielt man gleichzeitig auch eine leichte Aufräuhung der Oberfläche, die insbesondere bei harten Stahlteilen die Haftfestigkeit erhöht. Sollte man bei diesen eine Blasenbildung der im cyanidischen Kupferbad hergestellten Schichten beobachten, so läßt sich diese — richtige Badzusammensetzung vorausgesetzt — in den meisten Fällen vermeiden durch Eintauchen der Teile in verdünnte Salpetersäure (1 : 30 oder 1 : 50), bis die Oberfläche grau erscheint. Nach gründlichem Spülen bearbeitet man die Gegenstände alsdann mit Bimsmehl, evtl. unter Zuhilfenahme einer Kratzmaschine, bis der dunkle Anflug restlos beseitigt ist.

In gleich vorteilhafter Weise wirkt sich ein anodisches Anätzen der Oberfläche aus.

Die Ware ist dabei als Anode an starken Eisendrähten in das Bad einzuhängen. Die Spannung muß möglichst hoch gewählt werden (etwa 10 V), damit das Eisen an der Oberfläche nach der anfänglichen mikroskopischen Aufräuhung unter allen Umständen passiv wird und keine weitere Anätzung stattfindet.

4. Die Herstellung der Zwischenschicht.

Für die cyanidische Vorverkupferung muß das Kupfer bei einer Stromdichte von 0,3–0,5 A/dm² und etwa 3 V Spannung in hellroter glatter Form abgeschieden werden, wobei mit einer Einhängezeit von 20 Minuten im allgemeinen auszukommen ist. Richtiger Gehalt des Bades an freiem Cyankalium ist besonders wichtig, wenn in der vorberechneten Einhängezeit die richtige Schichtstärke erreicht und blasenfreie glatte Niederschläge erhalten werden sollen. Die in cyanidischen Bädern leicht auftretenden Fehler haben in vielen Fällen zu einer Bevorzugung der Vorvernicklung geführt, da diese im allgemeinen weniger empfindlich ist, vor allem, wenn sie in angewärmten Bädern vorgenommen wird.

Sofern nicht stark profilierte Teile zur Bearbeitung gelangen und auf höchste Streufähigkeit der Bäder Wert gelegt werden muß, empfiehlt sich die Anwendung von Schnellvernicklungsbädern. Die Stromdichte kann hierbei im Durchschnitt auf 0,8–1 A/dm² gehalten werden, während sie bei den zwar besser streuenden und gleichmäßiger arbeitenden leichten Nickelbädern nur 0,3 A/dm² beträgt. In-

folgedessen unterscheiden sich für festgelegte Schichtstärken die Einhängenzeiten wie 1 und 3. Eine Schichtstärke von 0,003 mm ist anzustreben. Hierzu sind rund 20 A. min, d. h. im Schnellvernicksbad 20 Minuten Einhängszeit erforderlich.

5. Auftragen einer starken Kupferschicht aus sauren Bädern.

Nachdem nun das Werkstück durch die eine oder andere Vorbehandlungsweise völlig abgedeckt ist, kann die weitere Galvanisierung in einem sauren Kupferbade durchgeführt werden. Die Stromdichte beträgt durchschnittlich 1–1,5 A/dm². Die Einstellung einer Badspannung von 1–1,5 V genügt zur Aufrechterhaltung dieser Stromverhältnisse.

Grundbedingung zur Sicherstellung einer einwandfreien Haftfestigkeit der Kupferniederschläge auf den nach vorstehend beschriebenen Methoden abgeschiedenen Kupfer- oder Nickelüberzügen ist das sofortige Einbringen nach der Vorbearbeitung und gründlicher Spülung in fließendem Wasser. Sobald diese Zwischen-niederschläge erst trocken geworden sind, bilden sich Oxydanläufe, die als Trennschicht wirken. Sollte in einigen Fällen eine solche Unterbrechung vor der Weiterverkupferung im sauren Bade nicht zu umgehen sein, so müssen Kupferniederschläge zunächst in 10proz. Cyankalilösung dekapiert, Nickelüberzüge mit verdünnter Salpetersäure angeätzt werden.

Dieser Kupferschicht fällt nun die eigentliche Isolierung der nicht aufzukohlenden Partien zu. Die Stärke soll nach den Feststellungen über den Isolationseffekt mindestens 0,012 mm, besser 0,020 mm, betragen. Legt man im ruhenden Bade eine durchschnittliche Stromdichte von 1 A/dm² zugrunde, so benötigt man also etwa 1–2 Stunden für diese Starkverkupferung.

Die eingehenden Prüfungen der Grenzzone an partiell verkupferten und daraufhin eingesetzten Stahlteilen zeigten in verschiedenen Salzbadern die eigentümliche Erscheinung, daß die Ränder unscharf und die Kupferniederschläge zum Teil weggezogen wurden. Eine solche Beeinflussung ist in Hinsicht auf die geringen Temperaturunterschiede zwischen Aufkohlungstemperatur (900–950°) und Schmelztemperatur des Kupfers (1083°) nicht besonders zu verwundern.

Abhilfe ließ sich durch eine nachträgliche Vernicklung der Kupferisolations-schicht schaffen.

6. Nachvernicklung als Schutzüberzug.

Dieser Arbeitsgang muß an die Verkupferung im sauren Bade gleichfalls direkt angeschlossen werden. Die Vernicklung wird in den bereits angeführten Bädern vorgenommen. Die Schichtstärke soll etwa 0,010 mm betragen. Zur Erreichung derselben wird also bei 1 A/dm² eine Einhängszeit von 60 Minuten erforderlich sein. Die Gesamtstärke des galvanischen Schutzüberzuges beträgt hiernach etwa 0,025 bis 0,035 mm. Bei einer Aufkohlungstiefe von 0,25 mm wird für die Isolation eine Kupferstärke von etwa 0,0125 mm für erforderlich gehalten¹⁾.

7. Mechanische Bearbeitung zur Freilegung der Aufkohlungszone.

Nach dieser Gesamtgalvanisierung werden die aufzukohlenden Partien der Stahlteile durch Schleifen, Hobeln, Fräsen oder Drehen von der metallischen Isolierschicht befreit. Die hierbei an die galvanischen Niederschläge gestellten Ansprüche in bezug auf Haftfestigkeit sind sehr hoch. Bei fehlerhafter Bearbeitung wird der Niederschlag unbedingt vom Grundmetall abgehoben, so daß an diesen Stellen die

¹⁾ G. B. HOGABOOM: Metal Ind., N. Y. 37 (1939) S. 128.

Salzschmelze des Härtebades eindringen kann und ungewollte Aufkohlung herbeiführt.

Zwecks Einschränkung des Metallverbrauchs hat man vorgeschlagen, die später wieder freizulegenden Partien möglichst von der Vernicklung bzw. Verkupferung auszunehmen, sie also durch einen Schutzlackanstrich zu isolieren. Diese Arbeitsmethode ist in Hinsicht auf die Wirtschaftlichkeit lohnend, doch es besteht die

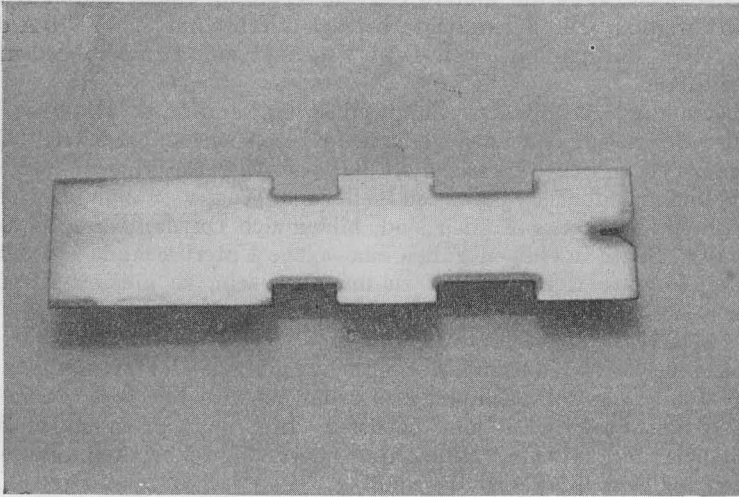


Abb. 518. Die Aufkohlungswirkung nach dem Abdrehen der Isolationsschicht.

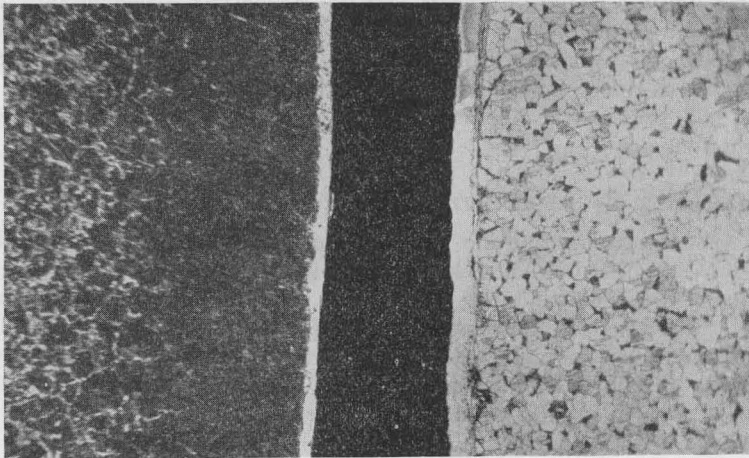


Abb. 519. Proben aus STC 61 im C 5-Bad zementiert. Einsatztiefe 0,6–0,7 mm. Die linke Probe ist nur vernickelt, die rechte Probe mit einer Nickel-Kupferschicht versehen.

Gefahr, daß nach dem Auftragen der Lackabdeckungen das saure Kupferbad an den Grenzlinien infolge Benetzungsschwierigkeiten zu Anätzungen führt, die tiefe Narben hinterlassen können. Es ist ferner in einigen Fällen beobachtet worden, daß der Kupferniederschlag die angrenzende Lackschicht absprengt und die Ränder der letzteren hochschiebt. Diese Gefahrenpunkte lassen es empfehlenswert er-

scheinen, wenigstens die Vorvernicklung oder Vorverkupferung über den ganzen Stahlteil auszudehnen, dann erst die Lackabdeckung vorzunehmen und die Starkverkupferung aufzutragen. Hiernach wäre nach dem Abwaschen des Abdeckungs-lackes nur die unter dieser sitzende zuerst aufgetragene Kupferhaut zu entfernen. Bei vorausgehender Vernicklung kann auch dieser Arbeitsgang gespart werden, da die Aufkohlung beim Einsetzen in das Härtebad C 5 fast ohne Hemmung selbst Nickelschichten von 0,01 mm durchdringt, um so eher eine Vorvernicklungsschicht von 0,004 mm.

Als Isolierlack wird zweckmäßig mit Ruß geschwärzter Zaponlack verwendet, der im Härtebad rückstandslos wegbrennt und dasselbe nicht verunreinigt.

Die mikrophotographischen Aufnahmen (Abb. 518 und 519) zeigen die schützenden Wirkungen der beschriebenen Nickel-Kupfer-Schichten und das eigentümliche Verhalten von einfachen Nickelüberzügen.

Die Unkosten für die Durchführung der vorstehend geschilderten drei Schichtenverfahren belaufen sich nach einer Überschlagsrechnung auf etwa 1,50 RM pro m² Gesamtoberfläche bei einem Metallverbrauch von etwa 0,26 kg pro m².

Versuche, kleine Massenartikel, die gleichfalls nur teilweise gehärtet werden sollen, in der Trommel zu verkupfern, schlugen fehl, da die nach dieser Methode zu erzielende Schichtstärke nicht ausreicht.

Im praktischen Betrieb empfiehlt es sich, die Stärke der Kupferschicht nach der im Abschnitt II, E beschriebenen Tropfmethode an den zur Abdrehung bestimmten Partien nachzuprüfen.

Zur Abdeckung vor der Nitrierhärtung eignen sich nach neueren Erfahrungen recht gut galvanisch aus heißen Zinnbädern abgeschiedene Zinnüberzüge in einer Stärke von etwa 0,015 mm, da der Stickstoff durch dieses Metall nicht hindurchdiffundiert (Arbeitszeit etwa 60 Minuten bei einer Stromdichte von 1 A/dm²).

PFANHAUSER

Galvano-
technik
|

8. Auflage

